

Министерство образования и науки Российской Федерации

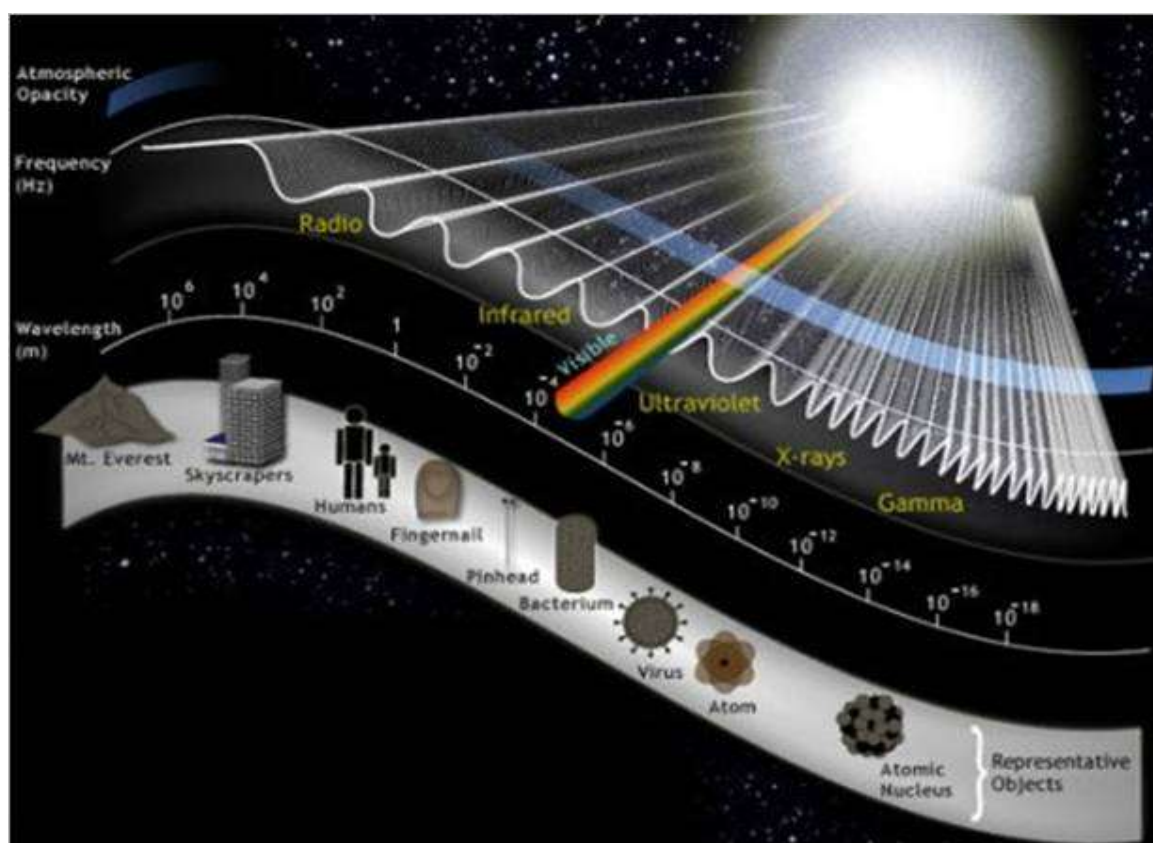
Московский государственный университет
тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

Кафедра аналитической химии

А.А. Ищенко

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие



Москва

2013

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

А64

Рецензент: профессор, доктор физико-математических наук
В.Н. Баграташвили, Институт проблем информационных и
лазерных технологий РАН

А.А. Ищенко

Спектральные методы анализа

Учебное пособие

Москва, Московский государственный университет
тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, 2013

Утверждено Библиотечным Издательским Комитетом МИТХТ
имени М.В. Ломоносова в качестве учебного пособия. Поз. /2013

Учебное пособие знакомит с методами спектрального анализа. Спектральный анализ определяется как совокупность методов качественного и количественного определения состава веществ, основанный на исследовании их спектров испускания, поглощения, отражения и люминесценции. Различают атомный и молекулярный спектральный анализ, задачи которых состоят в определении соответственно элементного и молекулярного состава вещества. Развитие аналитической спектрометрии и методов детектирования обусловлено разнообразными и все возрастающими потребностями промышленности, медицины, науки, охраны окружающей среды, судебной экспертизы и т.д. Одним из важнейших направлений остается разработка портативных анализаторов для определения содержания элементов в разных средах непосредственно в точке взятия пробы, что исключает стадии сбора, переноса и хранения образцов.

Учебное пособие предназначено для самостоятельной работы студентов-бакалавров и магистров по курсу физико-химических методов анализа, подготовке к выполнению практических лабораторных работ.

Пособие подготовлено на кафедре аналитической химии Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

© МИТХТ имени М.В. Ломоносова, 2013

Содержание

Введение

1. Общая характеристика спектроскопических методов и их классификация
2. Излучение и его взаимодействие с веществом
3. Основные компоненты приборов для спектрального анализа
 - 3.1. Прозрачность оптических материалов
 - 3.2. Источники излучения
4. Атомные спектральные методы
 - 4.1. Основные принципы атомного спектрального анализа
 - 4.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)
 - 4.2.1. Элементы теории и разновидности АЭС
 - 4.2.2. Метрологические характеристики АЭС
 - 4.3. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС)
 - 4.3.1. Способы атомизации, селекции и детектирования
 - 4.3.2. Метрологические характеристики ААС
 - 4.4. Атомно-флуоресцентная спектрометрия (АФС)
 - 4.4.1. Количественный анализ методом АФС
 - 4.4.2. Метрологические характеристики метода АФС
5. Молекулярные спектральные методы
 - 5.1. Молекулярно-абсорбционный анализ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра
 - 5.1.1. Практические применения спектрофотометрии
 - 5.1.2. Спектрофотометрия и фотометрическое титрование
 - 5.2. Молекулярно-абсорбционный анализ в инфракрасной области
 - 5.2.1. Фурье-спектроскопия в ИК-области
 - 5.2.2. Качественный анализ по ИК-спектрам
 - 5.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния
 - 5.3.1. Рэлеевское рассеяние
 - 5.3.2. Комбинационное рассеяние
 - 5.3.3. Применение спектроскопии КР
 - 5.4. Люминесцентный анализ
 - 5.4.1. Основные принципы метода
 - 5.4.2. Механизм и свойства люминесценции
 - 5.4.3. Принцип Франка – Кондона
 - 5.4.4. Энергетический и квантовый выход люминесценции
 - 5.4.5. Тушение люминесценции
 - 5.4.6. Количественный люминесцентный анализ
 - 5.4.7. Области применения люминесцентного анализа
6. Рентгеновский спектральный анализ (РСА)
 - 6.1. Разложение рентгеновского излучения в спектр и его регистрация
 - 6.2. Применение РСА
7. Рефрактометрический анализ

Вопросы

Список использованной литературы

Список рекомендованной литературы

Введение

Спектральный анализ определяется как совокупность методов качественного и количественного определения состава веществ, основанный на исследовании их спектров испускания, поглощения, отражения и люминесценции. Различают *атомный и молекулярный спектральный анализ*, задачи которых состоят в определении соответственно элементного и молекулярного состава вещества. *Эмиссионный спектральный анализ* проводят по спектрам испускания атомов, ионов или молекул, возбужденных различными способами. *Абсорбционный спектральный анализ* - по спектрам поглощения электромагнитного излучения анализируемыми объектами. В зависимости от цели исследования, свойств анализируемого вещества, специфики используемых спектров, области длин волн и других факторов ход анализа, аппаратура, способы измерения спектров и метрологические характеристики результатов сильно различаются. В соответствии с этим, спектральный анализ подразделяют на ряд самостоятельных методов. В частности, атомно-абсорбционный анализ, атомно-флуоресцентный анализ, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, люминесцентный анализ, молекулярная оптическая спектроскопия, спектроскопия отражения, спектрофотометрия, ультрафиолетовая спектроскопия, фотометрический анализ, Фурье-спектроскопия, рентгеновский спектральный анализ. Эти методы будут рассмотрены в предлагаемом учебном пособии.

Развитие аналитической спектрометрии и методов детектирования обусловлено разнообразными и все возрастающими потребностями промышленности, медицины, науки, охраны окружающей среды, судебной экспертизы и т.д. Одним из важнейших направлений остается разработка портативных анализаторов для определения содержания

элементов в разных средах непосредственно в точке взятия пробы, что исключает стадии сбора, переноса и хранения образцов.

1. Общая характеристика спектроскопических методов и их классификация

В основе спектроскопических методов анализа или *спектрального анализа* лежат следующие основные процессы:

1. Взаимодействие исследуемого вещества с внешним (диагностирующим) электромагнитным излучением, приводящее к его частичному поглощению – ***абсорбция***.
2. Возбуждение частиц исследуемого вещества внешним излучением и последующее испускание квантов излучения с *другой длиной волны* – ***люминесценция***.
3. Самопроизвольная ***эмиссия*** (испускание) излучения анализируемым веществом, находящимся в состоянии плазмы: в пламени горелки, в электрическом разряде – дуговом, искровом или высокочастотном.
4. ***Рассеяние*** падающего на образец электромагнитного излучения анализируемым веществом.

Методы анализа, основанные на явлении излучения электромагнитных волн предварительно возбужденными атомами, ионами или молекулами называют *эмиссионными методами*.

Люминесцентные (флуоресцентные) методы или *спектроскопия люминесценции* также основаны на анализе излучения анализируемого вещества, которое (в отличие от эмиссионных методов), предварительно возбуждают излучением мощных ламп, лазера или в результате химической реакции (хемилюминесценция). С целью качественного и количественного определения состава вещества исследуют спектры поглощения, испускания, люминесценции, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом может быть *упругим* или *неупругим*. При упругом взаимодействии электромагнитной волны с частицей исследуемого вещества энергия электромагнитной волны остается неизменной (изменяется только направление распространения волны). К числу спектроскопических методов, основанных на упругом взаимодействии, относятся *рефрактометрические методы анализа*.

При неупругом взаимодействии происходит обмен энергией между излучающими частицами вещества и внешним (диагностирующим) электромагнитным излучением. При этом изменяются как внутреннее состояние анализируемых частиц, так и энергия (длина волны) излучения.

В процессе спектрального анализа получают аналитический сигнал, положение которого в регистрируемом *спектре* зависит от его *энергии, частоты, длины волны* или *волнового числа*.

Различают *атомный* и *молекулярный спектральный анализ*. Задачей атомного спектрального анализа является установление элементного состава вещества. Одним из наиболее мощных методов элементного анализа является *атомно-эмиссионный* спектральный анализ: изучают спектры испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. *Молекулярный спектральный анализ* предполагает идентификацию данного вещества и/или определение его количества: концентрации, массы.

Совокупность спектральных методов качественного и количественного анализа, основанных на изучении спектров поглощения электромагнитного излучения исследуемым веществом, называется спектроскопией поглощения или *абсорбционной спектроскопией*. Абсорбционные методы (или спектроскопия поглощения) основаны на измерении интенсивности поглощения излучения анализируемым веществом из-за *неупругого* взаимодействия.

Спектроскопические методы можно классифицировать в соответствии с областью электромагнитного излучения, используемого при анализе. Эти области включают:

1. Рентгеновский диапазон (длины волн $\lambda \sim 10^{-10} \text{ м} \equiv 0,1 \text{ нм}$), соответствующий энергии электронных переходов во внутренних электронных оболочках атомов.
2. Ультрафиолетовый диапазон ($180 \div 400 \text{ нм}$), относящийся к энергетическим переходам внешних электронов.
3. Видимый диапазон ($400 \div 780 \text{ нм}$), также связанный с энергетическими переходами внешних электронов.
4. Ближняя инфракрасная область ($0,78 \div 2,5 \text{ мкм}$), связанная с переходами между колебательными уровнями энергии.
5. Дальняя инфракрасная область ($2,5 \div 50 \text{ мкм}$), также связанная с областью энергии переходов между колебательными уровнями.
6. Микроволновой диапазон ($50 \text{ мкм} \div 1 \text{ см}$), относящийся к переходам между вращательными состояниями молекул.

Ранние спектроскопические методы, начиная от первых исследований Р.В. Бунзена (1811÷1899) и Г.Р. Кирхгофа (1824÷1887), выполненные в 60-х годах XIX века, использовали только излучение в видимой области и поэтому назывались *оптическими методами*.

Спектральные методы анализа в сочетании с методами разделения и концентрирования изучаемого вещества – интенсивно развивающаяся область инструментальных методов анализа аналитической химии. Они позволяют проводить экспрессное детектирование ультрамикрочастиц вещества (вплоть до одиночных атомов и молекул).

2. Излучение и его взаимодействие с веществом

Многие свойства электромагнитного излучения описываются представлением об электромагнитной волне. *Электромагнитная волна* – это электромагнитное колебание, распространяющееся в пространстве с конечной скоростью. Электромагнитные колебания – это взаимосвязанные колебания электрического и магнитного полей, составляющих единое *электромагнитное поле*.

Волна характеризуется определенной скоростью распространения v , амплитудой A , частотой ν , фазой ϕ . Направление распространения электромагнитной волны и направление осцилляций электрического и магнитного поля в ней перпендикулярны друг другу.

Уравнение для электрической составляющей, вносящей доминирующий вклад во взаимодействие с веществом, может быть записано в виде:

$$E = A \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (1)$$

где ν – частота колебаний источника излучения (остается постоянной вне зависимости от среды, через которую проходит излучение); A – амплитуда колебаний электрического поля с напряженностью E и размерностью: $\dim[A]=[B/m]$, $\dim[E]=[B/m]$; t – время; $\dim[t]=[c]$. Очевидно, что размерность частоты, $\dim[\nu]=[сек^{-1}]=[Гц]$. Величина ϕ – фазовая постоянная или фаза колебания. Часто значение фазы нас не интересует, и мы можем «перевести часы» так, чтобы $\phi = 0$. Величину обратную частоте называют периодом колебаний T :

$$T = \nu^{-1} \quad (2)$$

В отличие от других волновых процессов, например, звуковой волны, электромагнитная волна не требует материальной среды для своего распространения и может распространяться даже в вакууме. Однако скорость распространения волны v зависит от среды. Скорость v , частота ν и длина волны λ связаны соотношением:

$$v = \lambda \nu \quad (3)$$

В вакууме скорость волны $v = c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с} \approx 3,00 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Примерно такова же, но чуть меньше скорость волны и в воздухе: при прохождении электромагнитной волны в среде $v < c$, т.к. *световая волна взаимодействует со средой, в которой она распространяется*.

Поскольку частота $\nu = \text{const}$ (определяется источником света), из соотношения (3) видно, что длина волны λ уменьшается при переходе из вакуума в среду. Насколько велико это изменение длины волны для используемых на практике сред? Например, при переходе из вакуума в стекло длина волны изменяется почти на 30%. Таким образом, если в вакууме (или воздухе) длина волны была равна 500 нм и соответствовала зеленой линии спектра, то в стекле она уменьшится приблизительно до 330 нм и будет находиться уже в ультрафиолетовой области. Увидеть такое изменение глазом, конечно, невозможно – ведь среда предполагается однородной, а при обратном переходе волны из среды в вакуум (или воздух) длина волны восстанавливается.

В спектроскопических методах довольно часто для представления спектров вместо длины волны или частоты используют обратную длине волны λ величину – **волновое число** $\bar{\nu}$ (не путать с частотой ν !):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (4)$$

Волновое число – это число волн в единице длины, например, в 1 м. Видно, что размерность волнового числа $\dim[\bar{\nu}] = [\text{м}^{-1}]$, а размерность частоты $\dim[\nu] = [\text{с}^{-1}] \equiv [\text{Гц}]$. Наиболее часто понятие волнового числа используют в инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Энергия волны E (не путать с напряженностью поля E !) связана с частотой формулой Планка (М. Планк, 1858÷1947):

$$E = h\nu \quad (5)$$

Здесь $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} [\text{Дж} \cdot \text{с}] \approx 6,63 \cdot 10^{-34} [\text{Дж} \cdot \text{с}]$ – постоянная Планка. Из (3) следует: в вакууме частота колебаний $\nu = c/\lambda$. Поэтому энергия фотона с частотой ν пропорциональна не только частоте, но и волновому числу $\bar{\nu}$:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad (6)$$

Мощность излучения P определяется энергией луча, которая попадает на данную площадь в единицу времени:

$$P = \frac{E}{t} \quad (7)$$

(точнее $P = dE/dt$). Размерность ее, $\dim[P] = [\text{Дж} \cdot \text{с}^{-1}] = [\text{Вт}]$.

Интенсивность излучения I определяется мощностью, отнесенной к телесному углу Ω , в котором распространяется излучение:

$$I = \frac{P}{\Omega} = \frac{E}{\Omega \cdot t} \quad (8)$$

(точнее $I = dP/d\Omega$). Размерность телесного угла в системе СИ $\dim[\Omega] = [\text{стерадиан}] = [\text{ср}]$. Таким образом, размерность интенсивности $\dim[I] = [\text{Дж} \cdot \text{ср}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] = [\text{Вт} \cdot \text{ср}^{-1}]$. Величины мощности и интенсивности пропорциональны квадрату амплитуды A световой волны:

$$(P; I) \propto A^2 \quad (9)$$

Часто понятия мощности и интенсивности используют как слова-синонимы, хотя это не корректно.

Показатель преломления n или индекс рефракции среды показывает, во сколько раз световая волна движется быстрее в вакууме, чем в данной среде:

$$n = c/v \geq 1 \quad (10)$$

Очевидно, показатель преломления является безразмерной величиной. Например, скорость распространения световой волны в воде $v[\text{H}_2\text{O}] \approx 2,26 \cdot 10^8 [\text{м} \cdot \text{с}^{-1}]$ и показатель преломления воды $n[\text{H}_2\text{O}] \approx 1,33$. На измерении показателя преломления основан *метод рефрактометрии*.

Рассмотрим подробнее, какую информацию о свойствах анализируемого вещества можно получить, исследуя электромагнитное излучение и обратный излучению процесс поглощения электромагнитного излучения веществом. Количественными характеристиками этих процессов являются *спектры испускания* и *спектры поглощения* исследуемых веществ.

Спектром испускания тела называется распределение интенсивности излучения тела по частотам этого излучения. *Спектром поглощения* является распределение по частотам интенсивности поглощаемого излучения. Вид спектров испускания и поглощения тел зависит от многих факторов. Так, спектр испускания определяется составом излучающего вещества, его агрегатным состоянием, температурой, концентрацией вещества. Спектр поглощения зависит от состава и концентрации исследуемого вещества, его агрегатного состояния и температуры, толщины поглощающего слоя, *от спектрального состава падающего на образец излучения*.

При изучении спектров испускания и поглощения была обнаружена яркая и неожиданная закономерность. Оказалось, что атомные спектры *линейчатые* или *дискретные*: распределение интенсивности по частоте, $I(\nu)$ как испускаемого, так и поглощаемого излучения представляет собой набор острых пиков интенсивности, между которыми интенсивность очень мала. Пики интенсивности называют *спектральными линиями*. Часто используют термин «расположение

спектральных линий в спектре». Расположение линий определяется частотой, которой соответствует данный пик в спектре.

Линейчатые спектры имеют следующие свойства:

1. Для одного и того же химического элемента расположение спектральных линий одинаково для спектров испускания и поглощения и не зависит от температуры.
2. Относительная интенсивность различных линий зависит от температуры, а для спектров поглощения зависит также от спектрального состава поглощаемого излучения.
3. Расположение спектральных линий спектров различных элементов различно.
4. Положение спектральных линий изменяется при соединении атомов в молекулы.
5. Переход вещества в конденсированное состояние сопровождается превращением линейчатых спектров в непрерывные спектры.

Спектры испускания и поглощения каждого химического элемента имеют очень много линий, в расположении которых, на первый взгляд, не видно никакого порядка. Однако в результате многочисленных наблюдений удалось установить, что частоты всех линий спектра испускания или поглощения простейшего из атомов – атома водорода описываются несложной формулой Бальмера (И.Я. Бальмер, 1825÷1898):

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (11)$$

Здесь ν – частота излучения, $R = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \approx 3,2921 \cdot 10^{15} [\text{с}^{-1}]$ – постоянная

Ридберга (m , e – масса и заряд электрона, ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума). В (11) фигурируют целые числа $n_1 = 1, 2, 3..$; $n_2 = n_1+1, n_1+2, n_1+3, \dots$

Если $n_1 = 1$ (минимальное значение n_1 , соответствующее минимальной возможной энергии электрона в атоме водорода), то обозначив $n_2 = n = 2, 3, 4, \dots$, мы можем записать:

$$\nu = \nu_n = R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \quad (12)$$

Тогда формулу (11) можно представить в виде:

$$\nu = \nu_{n_2:n_1} \equiv \nu_{n_2} - \nu_{n_1} \quad (13)$$

Это означает, что каждую спектральную частоту атома водорода можно представить как разность двух частот из набора ν_n , соответствующего формуле (12).

Дальнейшие исследования показали, что соотношение типа (11) справедливо для спектров любых атомов. Для спектра испускания или поглощения любого атома можно подобрать такой набор частот ν_1, ν_2 , что частота каждой спектральной линии оказывается равной разности двух частот из этого набора. В этом заключается комбинационный *принцип Ритца* (В. Ритц, 1878÷1909). Частоты ν_1, ν_2, \dots называют *спектральными термами* (иногда спектральными термами называют соответствующие волновые числа $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2, \dots$).

Из принципа Ритца следуют простые связи между наблюдаемыми спектральными частотами, например:

$$\nu_{31} \equiv \nu_3 - \nu_1 \equiv (\nu_3 - \nu_2) + (\nu_2 - \nu_1) = \nu_{32} + \nu_{21} \quad (14)$$

Эти связи наблюдались во всех изученных атомных спектрах.

Происхождение принципа Ритца было непонятно и находилось в противоречии с классической физикой. Согласно классическим представлениям, обращающиеся вокруг ядра электроны должны излучать на всех частотах, т.е. испускать электромагнитные волны с непрерывным, а не с дискретным спектральным составом. Объяснил

физическую суть принципа Ритца в 1913 г. Нильс Бор (1885÷1962), объединив представления о квантах электромагнитного излучения с энергетическим спектром атома.

Напомним смысл понятия – *энергетический спектр*. Энергетическим спектром физической системы называют совокупность всех возможных значений энергии, которую может иметь система. Если спектр дискретен, то каждое значение энергии в нем называют *энергетическим уровнем*, или просто уровнем системы. Низший уровень называется основным, а все остальные – возбужденными.

Бор связал с каждым спектральным термом ν_n энергию E_n , воспользовавшись соотношением Планка (5):

$$E_n = h \cdot \nu_n = \frac{h}{2\pi} \omega_n \equiv \hbar \cdot \omega_n \quad (15)$$

Он предположил, что энергетический спектр атома состоит только из этих значений энергии: **атом возбуждается только скачкообразно**, причем любое допустимое значение энергии возбуждения пропорционально разности двух спектральных термов атома с коэффициентом пропорциональности, равным постоянной Планка. С принятием идеи Бора и существования квантов излучения (*фотонов*) принцип Ритца, сформулированный как результат обобщения опытных данных о спектрах испускания и поглощения атомов, становится простым следствием закона сохранения энергии.

Действительно, умножив соотношение (13) на постоянную Планка h , заменив в левой части $E_n = h \nu_n$ и обозначив $n = n_2, m = n_1$, получим формулу Бора для квантов энергии испускания или поглощения атома:

$$E_n - E_m = h \nu_n - h \nu_m \quad (16)$$

Смысл формулы Бора: при переходе с уровня E_n на уровень $E_m < E_n$, атом испускает фотон с частотой ν_{nm} . При обратном переходе атом

поглощает фотон. В формуле (16) – два фундаментальных утверждения: 1) энергетический спектр атома дискретен; 2) частоты атомного излучения связаны с атомными энергетическими уровнями.

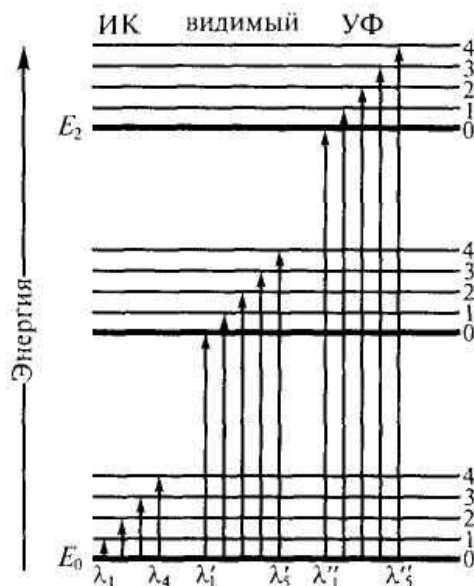


Рисунок 1. Энергетическая диаграмма. E_0 , E_1 и E_2 – соответствуют основному и возбуждённым электронным уровням. Уровни, обозначенные цифрами 0,1,2,3,4 соответствуют колебательным уровням энергии. λ_1 - λ_4 - длины волн переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния; λ_1' - λ_5' – длины волн переходов из основного электронного уровня и нулевого колебательного уровня на первое возбуждённое электронное состояние E_1 и его последовательно возбуждённые колебательные состояния; λ_1'' - λ_5'' - длины волн переходов из основного электронного уровня и нулевого колебательного уровня на второе возбуждённое электронное состояние E_2 и его последовательно возбуждённые колебательные состояния. ИК, видимый и УФ в верхней части рисунка соответствуют областям длин волн, в которых наблюдаются переходы между колебательными и электронными (электронно-колебательными) состояниями.

Энергетические уровни изображают горизонтальными линиями (рис. 1). Расстояние между любыми двумя линиями пропорционально энергии возбуждения. Стрелками показаны возможные направления энергетических переходов, соответствующие возбуждению. Обратное

направление стрелки будет соответствовать испусканию кванта электромагнитного излучения.

Дискретный спектр возникает только в пространственно ограниченной системе. Спектр электрона, покинувшего атом, становится непрерывным: для свободного электрона возможны любые значения энергии. После отрыва электрона изменяется также спектр образовавшегося из атома положительно заряженного иона по сравнению со спектром нейтрального атома данного элемента.

Если атомы могут взаимодействовать и образуют, скажем, двухатомную молекулу, то в этой *пространственно ограниченной системе* появляются два дополнительных вида движений. Это – *колебания ядер и вращение молекулы*. Электронное состояние молекулы также изменяется по сравнению с электронным состоянием каждого из отдельных атомов, ее образующих.

Полную внутреннюю энергию такой молекулярной системы можно представить в виде суммы энергии трех видов движения – электронного, колебательного и вращательного:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр} \quad (17)$$

Это *приближенное разделение внутренней энергии* возможно вследствие того, что величины энергий различных типов значительно отличаются, примерно на два порядка:

$$E_{эл} : E_{кол} : E_{вр} \approx 10^4 : 10^2 : 1 \quad (18)$$

Таким образом, после образования молекулы возникают еще два вида дискретных спектров – *колебательный* и *вращательный*. Энергия колебательных переходов, обусловленная движениями ядер молекулы в эффективном потенциале, создаваемом электронной подсистемой, значительно меньше энергии переходов между электронными уровнями. Такие переходы соответствуют инфракрасной области спектра. В свою очередь, энергии вращательных переходов лежат в микроволновой области.

Приближенное разделение энергии молекулы на электронную, колебательную и вращательную составляющие называют *приближением Борна–Оппенгеймера* (М. Борн, 1882÷1970; Р. Оппенгеймер, 1904÷1967) по имени исследователей, которые ввели такое разделение энергии в 1927 году для описания спектров двухатомных молекул.

3. Основные компоненты приборов для спектрального анализа

Большинство спектральных аналитических приборов содержат 5 основных компонентов, изображенных на **рис. 2**:

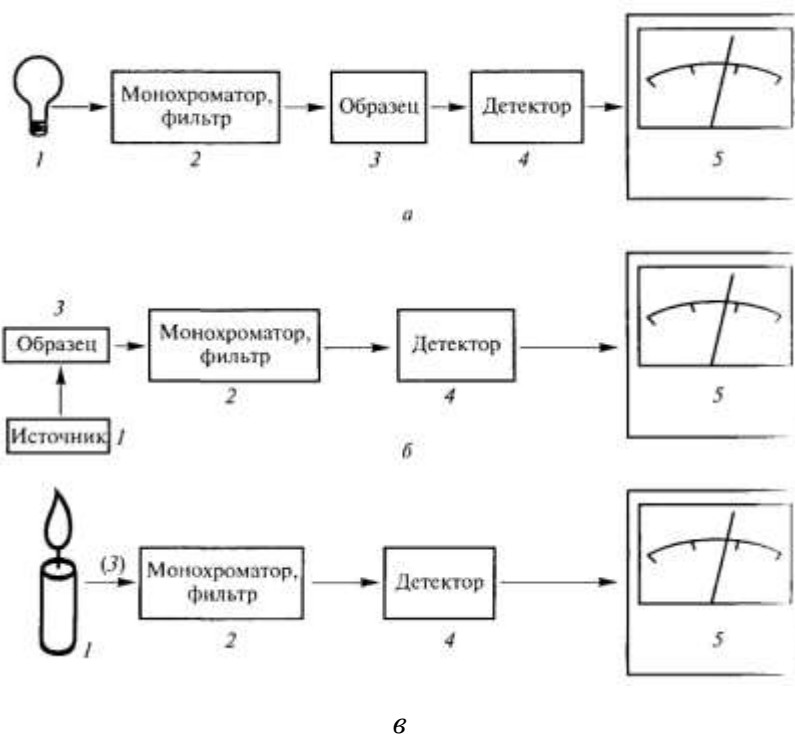


Рисунок 2. Основные блоки приборов: (а) спектроскопия поглощения, (б) люминесцентная спектроскопия и рефрактометрия, (в) эмиссионная спектроскопия. 1 - стабильный источник излучения, 2 - система выделения необходимой длины волны, 3 - одна или более кювет для веществ, 4 - детектор излучения, преобразующий энергию излучения в измеряемый сигнал (обычно электрический), 5 - процессор, обрабатывающий сигнал: осциллограф, числовой анализатор или другое записывающее устройство.

Компоненты 3, 4, 5 спектральных приборов подобны для различных методов спектрального анализа (см. **рис. 2**). Внешний источник излучения с определенной длиной волны используют для измерения

спектров поглощения или люминесценции. Для измерения спектра поглощения луч от источника проходит через образец в селектор длины волны. Спектр люминесцентного излучения измеряют обычно под углом 90° относительно возбуждающего пучка.

Для получения эмиссионных спектров не нужен внешний возбуждающий источник излучения: образец сам является эмиттером излучения. В эмиссионной спектроскопии образец подвергается действию электрической дуги, искрового разряда, высокочастотного индукционного разряда или пламени, которое переводит образец в состояние низкотемпературной плазмы. Таким образом, источник одновременно содержит образец и возбуждает эмиссию его характеристического излучения.

3.1. Прозрачность оптических материалов

Кюветы, окна для ввода излучения, линзы, светофильтры и другие оптические элементы спектральных приборов, очевидно, должны быть прозрачны в нужной области длин волн: используют специальные оптические материалы. Так, силикатное стекло прозрачно в видимой области спектра.

Однако для измерения в ультрафиолетовой области излучения требуются оптические элементы, изготовленные, например, из плавленого кварца или фторида лития. Для ИК-диапазона оптические элементы изготавливают из NaCl, AgCl, KBr и некоторых других специальных материалов.

3.2. Источники излучения

Прежде всего, для облегчения измерения полезного сигнала применяют источники значительной мощности. С этой целью во многих современных приборах используют лазеры, дающие стабильное и

монохроматическое излучение. Дешевле применять различные типы ламп. Некоторые из этих источников приведены в **таблице 1**.

Таблица 1. Источники излучения, используемы в спектральном анализе.

Источник излучения	Длина волны, нм	Метод
Хе-лампы	250 – 600	Люминесцентный анализ
H ₂ , D ₂ – лампы	160 – 380	УФ-молекулярная абсорбция
W / I ₂	240 – 2500	УФ, видимая, ИК-молекулярная абсорбция
W	350 – 2200	Видимая и ближняя ИК-области молекулярного поглощения
Ni / Cr	750 – 20000	ИК-поглощение
Глобар (Globalar)	1200–40000	ИК-поглощение

Для выделения нужных длин волн используются светофильтры, монохроматоры, дифракционные решетки. Монохроматоры и дифракционные решетки улучшают разрешающую способность \mathfrak{R} спектральных приборов:

$$\mathfrak{R} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (19)$$

Здесь λ – длина волны внешнего источника излучения, $\Delta\lambda$ – полуширина линии.

Это иллюстрирует **рис. 3**, где представлена функция распределения мощности или интенсивности излучения на выходе из монохроматора (распределение интенсивности излучения по длинам волн) при равномерном освещении входной щели монохроматическим излучением (так называемая «аппаратная функция»).

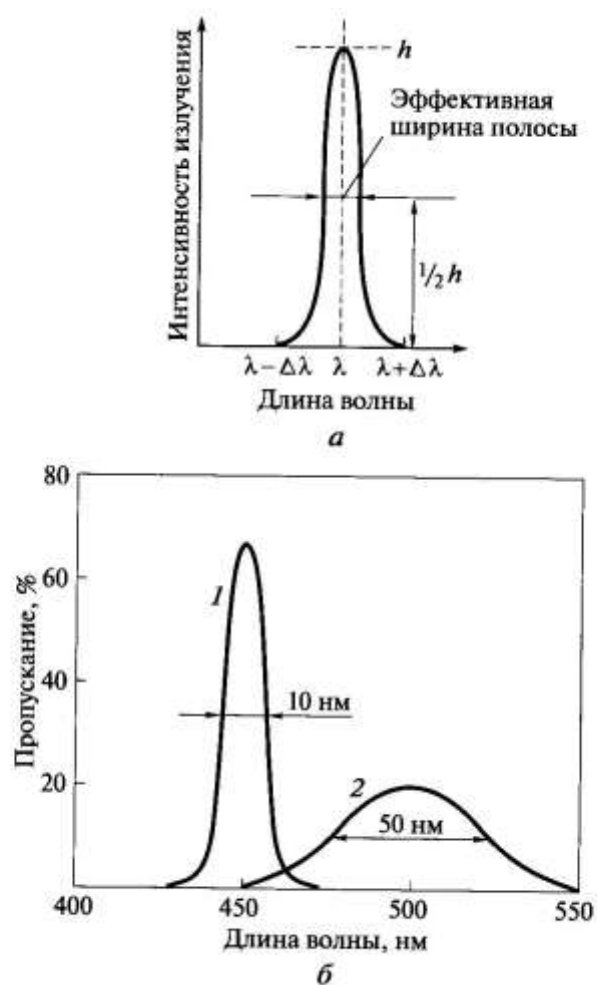


Рисунок 3. Аппаратная функция монохроматора. Распределение мощности или интенсивности излучения на выходе из монохроматора по длинам волн при равномерном освещении входной щели монохроматическим излучением. *а* – общий случай; *б* – 1 – интерференционный фильтр (эффективная ширина полосы – 10 нм); 2 – светофильтр (~ 50 нм).

3.3. Детекторы излучения

Для детектирования излучения обычно используют фотоумножители, фотодиодные кремниевые линейки, тепловые детекторы, двумерные анализаторы – приборы с зарядовой связью (ПЗС-матрица или CCD-камера: Charge Coupled Device). За исключением фотоумножителей эти устройства являются многоканальными детекторами, как правило, снабженными системой сбора и анализа информации – многоканальными анализаторами. Для выделения полезного сигнала и его дополнительной обработки

(улучшения отношения сигнал/шум) обычно применяют сопряженный с прибором компьютер.

Характеристикой качества детектируемого сигнала, определяющей погрешность измерения спектра, является отношение средней величины амплитуды сигнала (Signal - S) к среднему значению амплитуды шума (Noise - N):

$$P_{sign} = \frac{S}{N} \quad (20)$$

ОКачество сигнала зависит от времени его накопления и определяет точность измерения спектра.

4. Атомные спектральные методы

Аналитическая атомная спектроскопия охватывает совокупность методов элементного анализа, основанных на преобразовании анализируемых проб в состояние отдельных свободных атомов, концентрации которых затем измеряются спектроскопически. Можно выделить четыре основные ветви атомной спектрометрии: абсорбционная, эмиссионная, флуоресцентная и ионизационная спектрометрия. Первые две из них наиболее распространенные и универсальные.

Главные задачи аналитической атомной спектрометрии состоят в достижении наиболее низких пределов обнаружения (вплоть до единичных атомов) и наиболее широкого динамического диапазона (в пределе - от единичных атомов примесей до 100%-ного содержания), уменьшении влияния состава основы, максимально полном устранении спектральных наложений, минимизации временных и трудовых затрат на пробоподготовку и переходе с многостадийных методов на прямые. Продолжаются также фундаментальные работы по созданию методов абсолютного и безэталоного анализа, чтобы избавиться от необходимости градуировки по стандартным образцам. Все большую

роль играет разработка программного обеспечения, что в ряде случаев существенно облегчает задачу учета сложных составляющих фона, обеспечивает возможности цифровой обработки (усреднения) шумов и повышает точность анализа за счет использования корреляционных моделей и нейросетевых алгоритмов.

В настоящее время наибольшую популярность завоевали спектрометры на основе индуктивно связанной плазмы с масс-спектрометрическим или эмиссионным способом детектирования (ИСП-МС и ИСП-АЭС соответственно). Это связано с тем, что индуктивная плазма в аргоне при концентрации электронов $\sim 10^{15} \text{см}^{-3}$, разогретая до 6000-10000К, является практически идеально линейным (т.е. мало зависящим от состава образца и обеспечивающим линейную пропорциональность между концентрацией определяемого элемента и аналитическим сигналом) атомизатором и ионизатором.

Фактически любая требуемая чувствительность в подавляющем большинстве практических задач может быть обеспечена при помощи серийных коммерческих приборов, в частности ИСП-МС (в особо сложных случаях используют ИСП-масс-спектрометры высокого разрешения с двойной фокусировкой ионов).

Атомно-абсорбционные, дуговые и искровые эмиссионные спектрометры остаются более дешевой альтернативой приборам ИСП-МС и ИСП-АЭС. Более того, по практическому применению лидирующее положение в течение многих десятилетий занимают атомно-абсорбционные спектрометры. В самое последнее время по распространенности к ним начинают приближаться спектрометры ИСП-АЭС.

Производительность анализаторов достигла достаточно высокого уровня, в результате чего аналитик нередко способен производить сотни рутинных анализов в день. Основная тенденция сейчас заключается в

том, чтобы меньшими ресурсами делать больше и быстрее, используя современные аналитические приборы.

Дальнейшее развитие идет по пути упрощения пробоподготовки и улучшения введения пробы, общего удешевления, насыщения программным обеспечением для автоматизации процедуры анализа и обработки результатов, увеличения скорости (продуктивности) анализа и уменьшения габаритов аппаратуры.

4.1. Основные принципы атомного спектрального анализа

Атомные спектры возникают при испускании или поглощении электромагнитного излучения свободными атомами. Эти спектры являются линейчатыми, т.е. состоят из отдельных линий, соответствующих квантовому переходу между дискретными энергетическими уровнями атома E_m и E_n (далее $\bar{\nu}$ – *волновое число*, а не частота ν !):

$$\bar{\nu}_{mn} \equiv \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{h \cdot c} \cdot (E_m - E_n) \equiv \frac{\Delta E_{mn}}{h \cdot c} \quad (21)$$

Здесь, как и ранее, знак « \equiv » введен для обозначения равенства одинаковых величин, отличающихся лишь обозначениями.

В атомной спектроскопии величину $\Delta E_{mn} / hc = \bar{\nu}$ называют *разностью термов* и ее часто обозначают ΔF :

$$\bar{\nu}_{mn} = \frac{\Delta E_{mn}}{h \cdot c} = \Delta F \quad (22)$$

Атомные спектры наблюдаются в видимой, УФ и ближней ИК-областях спектра. *Эмиссионные спектры* атомов получают при их возбуждении различными способами. Например, нагреванием в пламени, возбуждением в электрическом разряде, электронным ударом, действием мощного лазерного излучения, приводящим к образованию плазмы.

Атомные спектры обладают ярко выраженной индивидуальностью, обусловленной характеристичностью энергетических переходов для каждого элемента. Атом каждого нейтрального элемента имеет свой спектр. Образующиеся из данного элемента при его последовательной ионизации положительно заряженные ионы также имеют свой характеристический, индивидуальный спектр. Линии в этих спектрах обозначают римскими цифрами. Так, например, линиям Fe, Fe⁺, Fe²⁺ в спектрах железа соответствуют обозначения FeI, FeII, FeIII.

Спектральная линия характеризуется тремя основными величинами – положением, интенсивностью и шириной. Положение спектральной линии определяется возможными квантовыми переходами в атоме или ионе. Из квантовой физики и химии известно, что для описания возможных квантовых переходов можно ввести три квантовых числа: *главное* квантовое число $n = 1, 2, 3, \dots$ (связано с квантованием энергии электрона в атоме); *орбитальное* квантовое число $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ (квантование импульса); *магнитное* квантовое число $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ (квантование вектора момента импульса электрона во внешнем магнитном поле); *спиновое* квантовое число $s = \pm 1/2$.

В атоме не могут находиться два электрона с одной и той же четверкой этих квантовых чисел (*принцип Паули*), то есть на одном энергетическом уровне с одинаковыми n, l, m могут быть всего лишь два электрона с разными значениями спина s . Следовательно, максимальное количество электронов на энергетическом уровне с фиксированным главным квантовым числом n равно $2n^2$.

Для удобства вычислений в спектроскопии вводят также: квантовое число полного момента электрона $j = l + s$ и суммарные числа с учетом всех электронов в атоме (суммирование проводят для всех возможных значений индекса k):

$$L = \sum_k l_k; J = \sum_k j_k; S = \sum_k s_k$$

Оказывается, что в атомных спектрах проявляются не все возможные *квантовые переходы*, а лишь *разрешенные* так называемыми «*правилами отбора*»: при излучении или поглощении фотона возможны не любые изменения квантовых чисел. Точнее, ***правила отбора*** определяют наиболее вероятные энергетические переходы среди всех возможных комбинаций атомных термов.

Например, в атоме с одним внешним электроном разрешенными являются переходы между такими уровнями, для которых орбитальное квантовое число l изменяется на 1, т.е. $\Delta l = \pm 1$. Поэтому возможны переходы между s -уровнями, для которых $l = 0$, и p -уровнями ($l = 1$). Возможны также переходы между p -уровнями ($l = 1$) и d -уровнями ($l = 2$). Переходы между s и d -уровнями или p и f -уровнями запрещены правилами отбора, то есть они маловероятны, поэтому интенсивность соответствующих этим переходам спектральных линий низка.

Энергетические состояния атома обычно обозначаются таким образом:

$$L=0(S); 1(P); 2(D); 3(F); 4(G); 5(H); \dots$$

Использование S для обозначения состояния с $L = 0$ и квантового числа неудачно, однако практически редко вызывает какие-либо затруднения. Полное обозначение состояния также указывает и общий спин, но не непосредственно в виде значения S . *Чаще используют ряд значений M_S , который называют спиновой мультиплетностью*. Таким образом, для состояния $S = 1$ спиновая мультиплетность равна 3, так как существует три значения M_S : 1, 0, -1. *Спиновую мультиплетность, равную $(2S + 1)$ указывают в виде левого верхнего индекса у обозначения L .*

Например,

$$L = 4, S = \frac{1}{2}. \text{ Обозначение } {}^2G.$$

$L = 2, S = 3/2$. Обозначение 4D .

$L = 0, S = 1$. Обозначение 3S .

$J = \sum_k j_k; S = \sum s_k$. Например: $L = 3; {}^5F_J; {}^5F_J(S, P, D, \dots)$.

При $S = 2s + 1 = 3; M_S = 1, 0, -1$.

Состояния со спиновой мультиплетностью S называют соответственно так: $S = 1$ - синглет (синглетное состояние); 2- дублет; 3- триплет; 4-квартет; 5-квинтет и.т.д.

Общий угловой момент J равен векторной сумме: $J = L + S$. Его используют как правый нижний индекс.

Пример. Найти возможные индексы состояния 4D .

Решение. Значение $L = 2$. Определим максимальное значение J , J_{\max} :

$$J_{\max} = L + S = 2 + S; 2S + 1 = 4.$$

Следовательно, $S = 3/2$. Тогда $J_{\max} = 2 + 3/2 = 7/2$.

Таким образом, получаем возможные значения: $J = 7/2, 5/2, 3/2, 1/2$.

Это определяет возможные индексы состояния 4D :

<u>L</u>	<u>M_S</u>	<u>J</u>	<u>${}^S D_J$</u>
2	3/2	7/2	${}^4D_{7/2}$
2	1/2	5/2	${}^4D_{5/2}$
2	-1/2	3/2	${}^4D_{3/2}$
<u>2</u>	<u>-3/2</u>	<u>1/2</u>	<u>${}^4D_{1/2}$</u>

Интенсивность спектральной линии $I(\nu)$ определяется не только вероятностью энергетического перехода, но и заселённостью уровня E_i , то есть относительным количеством атомов или ионов с энергией E_i . Заселённость энергетического уровня N_i можно рассчитать по формуле Больцмана:

$$N_i = N_o \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k \cdot T}\right) \quad (23)$$

где $k = 1,3806222 \cdot 10^{-23} [\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}]$ – константа Больцмана, T – абсолютная температура; N_o – суммарное число частиц.

Сумма заселённостей всех энергетических уровней равна общему числу частиц N_o в системе. В соответствии с распределением Больцмана в основном состоянии с минимальной энергией E_o находится наибольшее число частиц. Заселённости верхних возбужденных энергетических уровней уменьшаются с ростом энергии E_i по экспоненциальному закону.

Уровни с одинаковой энергией E_i называют *вырожденными*. Символом g_i принято обозначать *кратность вырождения* уровня (число уровней с одинаковой энергией). Поскольку сумма заселённостей всех энергетических уровней равна общему числу частиц N_o в системе, то отношение заселённостей двух энергетических уровней, скажем, E_o и E_1 , будет определяться соотношением:

$$\frac{N_1}{N_o} = \frac{g_1}{g_o} \cdot \exp\left(-\frac{E_1 - E_o}{kT}\right) \quad (24)$$

где g_1 и g_o – кратности вырождения для уровня E_1 и E_o соответственно. Как видно из (24), отношение заселённостей при данной температуре T определяется энергетическим интервалом $\Delta E = E_1 - E_o$ и с ростом температуры доля возбужденных частиц с энергией E_1 возрастает. При $T \rightarrow \infty$ $N_1 \rightarrow N_o$, если $g_1 = g_o$.

Форма спектральной линии отличается от бесконечно узкой линии, которую можно было бы ожидать в соответствии с формулой Бора (16). Если бы энергии E_m и E_n имели строго определенные значения, то спектры соответствовали бы монохроматическому излучению (ширина линии $\Delta\lambda \rightarrow 0$). В действительности энергии E_m и E_n не строго фиксированы: из-за различных воздействий (возмущений) они в той или

иной степени «размыты». Поэтому спектральная линия имеет некоторую ширину $\Delta\lambda$ (или $\delta\nu$ на шкале частот), определяемую степенью «размытости» – неопределенностью положения соответствующей пары энергетических уровней. Такое явление называют *уширением спектральной линии*. Основными причинами уширения спектральных линий являются:

1. Естественное или радиационное уширение.
2. Уширение за счет теплового движения или так называемое доплеровское уширение.
3. Уширение спектральных линий вследствие взаимодействия излучающего атома с частицами окружающей среды.

Естественная ширина спектральных линий связана с неопределенностью величины энергии стационарных состояний атома. Энергия системы E может быть известна лишь с точностью δE , связанной с временем жизни состояния τ (временем излучения фотона). Это фундаментальный закон – *принцип неопределенности Гейзенберга* (В. Гейзенберг, 1901–1976). Для излучения его можно записать в виде:

$$\delta E \cdot \tau \geq \frac{h}{2\pi} = \hbar \quad (25)$$

Поскольку, в соответствии с формулой Планка (5):

$$\delta E = h\Delta\nu \quad (26)$$

то для естественного уширения линии $\delta\nu_{nat}$ мы получаем:

$$\delta\nu_{nat} = \frac{1}{2\pi \cdot \tau} \quad (27)$$

Для видимой области спектра время излучательного перехода $\tau \sim 10^{-8}$ с. Следовательно, в шкале длин волн естественное уширение линии $\delta\lambda_{nat} \sim 10^{-5}$ нм – весьма мало сравнению с наблюдаемой шириной линий (она больше, по крайней мере, в 100 раз). Таким образом,

доминирующий вклад в уширение спектральных линий обусловлен другими причинами.

Прежде всего, уширение линии обусловлено тепловым движением излучающих частиц из-за *эффекта Доплера* (Х. Доплер, 1803–1853). Тепловое движение излучающих атомов или ионов относительно детектирующего устройства приводит к изменению частоты излучения в соответствии с эффектом Доплера на величину:

$$\delta\nu_{dop} = \frac{u}{c} \cdot \nu \quad (28)$$

где $u \ll c$ – проекция скорости движения излучающего атома или иона на ось, вдоль которой ориентирован детектор.

В газе частицы движутся по всем направлениям, поэтому Доплеровский сдвиг $\delta\nu_{dop}$ для каждой из них различен. При тепловом равновесии все направления движения равновероятны и распределение скоростей частиц изотропно. Наиболее вероятная скорость частиц с массой M при температуре газа T соответствует максимуму функции распределения скоростей:

$$u = \sqrt{\frac{2k \cdot T}{M}} \quad (29)$$

Поэтому *доплеровское уширение* спектральной линии с учетом уравнений (28) и (29) равно:

$$\delta\nu_{dop} = \frac{1}{c} \cdot \sqrt{\frac{2k \cdot T}{M}} \cdot \nu \approx 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot \nu \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (30)$$

Доплеровское уширение является серьезным препятствием для измерения спектральных характеристик близкорасположенных оптических переходов.

Пример. Спектр **Na**, атом которого имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ с легко возбуждаемым внешним электроном $3s$. Переходу этого электрона из состояния **3p** в состояние **3s**

соответствует желтая линия – дублет с $\lambda = 589,0\text{ нм}$ (переход $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$) и дублет с $\lambda = 589,6\text{ нм}$ (переход $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$). Они имеют дублетную структуру за счёт сверхтонкого расщепления основного состояния на величину $\sim 0.002\text{ нм}$. Это наиболее яркие линии, с которых начинается главная серия в спектре **Na**. (рис. 4). Доплеровское уширение резонансных линий превышает величину расщепления, равную $2 \cdot 10^{-3}\text{ нм}$, для каждой из линий дублета уже при температуре $T > 500\text{ К}$:

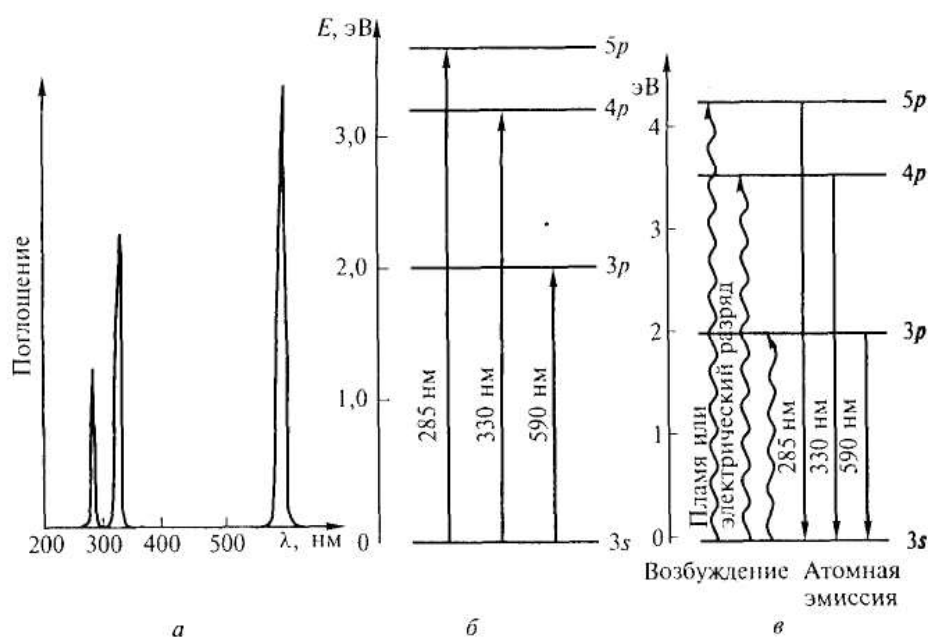


Рисунок 4. Происхождение трёх эмиссионных линий в спектре натрия (а); часть спектра поглощения паров натрия (б); электронные переходы (в), соответствующие линиям в части спектра (б).

$$\delta\nu_{dop}[T = 500\text{ К}] = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot 589,0 \cdot \sqrt{\frac{500}{22,99}} \approx 2 \cdot 10^{-3}\text{ нм}.$$

При повышении плотности газа с излучающими атомами, ионами и молекулами уже невозможно пренебречь их взаимодействиями. На атомы воздействуют поля окружающих атомов, молекул, электронов и ионов. Вследствие столкновений излучающего атома с другими нейтральными и заряженными частицами в разряде время жизни атома τ в возбужденном состоянии сокращается. Это ведет к дополнительному

уширению линии, т.к. ширина линии обратно пропорциональна времени жизни атома в возбужденном состоянии в соответствии с уравнением (27).

Лоренцевская ширина линии $\Delta\lambda_{lor}$ обусловлена столкновениями излучающего атома с другими нейтральными или заряженными частицами среды. Ее можно определить из (27), взяв время $\tau = \tau_{cm}$ – среднее время между столкновениями частиц (среднее время свободного пробега частиц).

В соответствии с выводами газокINETической теории, средняя относительная скорость сталкивающихся частиц определяется их температурой и массами частиц:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8R \cdot T}{\pi \cdot \mu}} \quad (31)$$

Здесь μ – так называемая *приведённая масса* сталкивающихся частиц с массами M_1 и M_2 :

$$\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \quad (32)$$

Средняя длина свободного (бесстолкновительного) пробега \bar{L} определяется суммой радиусов сталкивающихся частиц ρ_o и концентрацией частиц в единице объема, n_a :

$$\bar{L} = \frac{1}{\pi \cdot \rho_o^2 \cdot n_a} \quad (33)$$

Таким образом, среднее время свободного пробега частиц:

$$\tau_{cm} = \frac{\bar{L}}{\bar{v}} = \frac{1}{S n_a \bar{v}} = \frac{1}{\pi \rho_o^2 n_a \bar{v}} = 4 \rho_o^2 \cdot n_a \cdot \sqrt{\frac{\mu}{\pi \cdot R \cdot T}} \quad (34)$$

где $S = \pi \cdot \rho_o^2$ – эффективная площадь (*сечение*) столкновений.

Используя (27), найдем величину уширения линии:

$$\delta\nu_{lor} = \frac{1}{2\pi \cdot \tau_{cm}} = 2\rho_o^2 \cdot n_a \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{\pi \cdot \mu}} \quad (35)$$

Из (35) видно, что увеличение температуры кроме доплеровского приводит к дополнительному уширению линий. Но, в отличие от доплеровского уширения, которое не зависит от концентрации частиц (давления), лоренцевское уширение прямо пропорционально величине концентрации частиц в единице объема n_a .

Можно показать, что *лоренцевское уширение* (его также называют ударным или столкновительным уширением) прямо пропорционально давлению газа P :

$$P = n_a \cdot R \cdot T \quad (36)$$

Подставляя значение n_a из (36) в (35), получим величину лоренцевского уширения линии:

$$\delta\nu_{lor} = 2\rho_o^2 \frac{P}{RT} \sqrt{\frac{R \cdot T}{\pi \mu}} \approx 1,33 \cdot 10^{21} \rho_o^2 \frac{P}{\sqrt{\mu T}} \quad (37)$$

где P – давление излучающего газа в Паскалях.

Пример. При низком давлении $P = 1 \cdot 10^2$ Па, $T = 1000$ К, $\mu = 30$, $\rho_o = 5 \cdot 10^{-10}$ м величина $\Delta\lambda_{lor} \sim 10^{-6}$ нм, т.е. на порядок меньше естественного уширения линии. При давлении $P = 1$ атм $\Delta\lambda_{lor} \sim 10^{-3}$ нм и сравнима с доплеровским уширением уже при средних температурах.

Экспериментально наблюдаемая ширина линии $\delta\nu_{\Sigma}$ приближенно равна сумме рассмотренных выше вкладов, а также разных инструментальных факторов, совокупность которых мы обозначим $\delta\nu_{ins}$:

$$\delta\nu_{\Sigma} \approx \delta\nu_{nat} + \delta\nu_{dopt} + \delta\nu_{lor} + \delta\nu_{ins} \quad (38)$$

Влияние этих факторов неодинаково в различных методах анализа. Понимание причин уширения спектральных линий необходимо для выбора оптимальных условий измерения аналитического сигнала и идентификации спектров.

Большую ценность для спектрометрических целей представляет чрезвычайно узкая спектральная ширина линии излучения диодных лазеров (обычно $\sim 10^{-5}$ нм). Лазерное излучение можно сканировать по длине волны через всю линию поглощения с одного ее крыла до другого. Тем самым определяется величина фонового неселективного поглощения на обоих краях линии поглощения, т.е. отпадает необходимость градуировки по опорному лучу. Регистрировать сигнал можно непосредственно фотодиодом без использования дисперсионных оптических приборов (монокроматоров, спектрометров), при этом высокая разрешающая способность определяется узостью спектральной линии лазера. Кроме того, спектральное разрешение диодных лазеров достаточно для прямой селекции изотопов легких (Li) и тяжелых (U) элементов.

4.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)

АЭС-метод элементного анализа, основанный на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе в области длин волн 150-800 нм. Пробу исследуемого вещества вводят в источник излучения, где происходят ее испарение, диссоциация молекул и возбуждение образовавшихся атомов (ионов). Последние испускают характеристическое излучение, которое поступает в регистрирующее устройство спектрального прибора. *При качественном АЭС анализе спектры проб сравнивают со спектрами известных элементов, приведенных в соответствующих атласах и таблицах спектральных линий, и таким образом устанавливают элементный состав анализируемого вещества.* При количественном анализе определяют

количество (концентрацию) искомого элемента в анализируемом веществе по зависимости величины аналитического сигнала искомого элемента от его содержания в пробе. Эта зависимость сложным образом определяется многими трудно контролируемыми факторами (например, валовой состав проб, их структура, дисперсность, параметры источника возбуждения спектров, нестабильность регистрирующих устройств). Поэтому, как правило, для ее установления используют набор образцов для градуировки, которые по валовому составу и структуре возможно более близки к анализируемому веществу и содержат известные количества определяемых элементов. Такими образцами могут служить специально приготовленные металлические сплавы, смеси веществ, растворы, в том числе и стандартные образцы, выпускаемые промышленностью. Для устранения влияния на результаты анализа неизбежного различия свойств анализируемого и стандартных образцов используют разные приемы. Например, сравнивают спектральные линии определяемого элемента и так называемого элемента сравнения, близкого по химическим и физическим свойствам к определяемому. При анализе однотипных материалов можно применять одни и те же градуировочные зависимости, которые периодически корректируют по поверочным образцам. Чувствительность и точность АЭС анализа зависят главным образом от физических характеристик источников излучения (возбуждения спектров) - температуры, концентрации электронов, времени пребывания атомов в зоне возбуждения спектров, стабильности режима источника. Для решения конкретной аналитической задачи необходимо выбрать подходящий источник излучения, добиться оптимизации его характеристик с помощью различных приемов - использование инертной атмосферы, наложение магнитного поля, введение специальных веществ, стабилизирующих температуру разряда, степень ионизации атомов, диффузионные процессы на оптимальном уровне. Ввиду многообразия

взаимовлияющих факторов при этом часто используют методы математического планирования экспериментов.

При анализе твердых веществ наиболее часто применяют дуговые (постоянного и переменного тока) и искровые разряды, питаемые от специально сконструированных, стабилизирующих генераторов (часто с электронным управлением). Созданы также универсальные генераторы, с помощью которых получают разряды разных типов с переменными параметрами, влияющими на эффективность процессов возбуждения исследуемых образцов. Твердая электропроводящая проба непосредственно может служить электродом дуги или искры; не проводящие ток твердые пробы и порошки помещают в углубления угольных электродов той или иной конфигурации. В этом случае осуществляют как полное испарение (распыление) анализируемого вещества, так и фракционное испарение последнего и возбуждение компонентов пробы в соответствии с их физическими и химическими свойствами, что позволяет повысить чувствительность и точность анализа. Для усиления эффекта фракционирования испарения широко применяют добавки к анализируемому веществу реагентов, способствующих образованию в условиях высокотемпературной ($5 \cdot 10^3$ K) угольной дуги легколетучих соединений (фторидов, хлоридов, сульфидов и др.) определяемых элементов.

Для анализа геологических проб в виде порошков широко применяют способ просыпки или вдувания проб в зону разряда угольной дуги. При анализе в металлургии, наряду с искровыми разрядами разных типов используют также источники света тлеющего разряда (лампы Грима, разряд в полой катод). Разработаны комбинированные автоматизированные источники, в которых для испарения или распыления используют лампы тлеющего разряда или электротермические анализаторы, а для получения спектров, например,

высокочастотные плазматроны. При этом удается оптимизировать условия испарения и возбуждения определяемых элементов.

При анализе жидких проб (растворов) наилучшие результаты получаются при использовании высокочастотных (ВЧ) и сверхвысокочастотных (СВЧ) плазматронов, работающих в инертной атмосфере, а также при пламенно-фотометрическом анализе. Для стабилизации температуры плазмы разряда на оптимальном уровне вводят добавки легкоионизируемых веществ, например щелочных металлов. В зону возбуждения пробы вводят с помощью пневматических или (реже) ультразвуковых распылителей. При анализе с применением ВЧ и СВЧ плазматронов и фотометрии пламени относительное стандартное отклонение $S_r \sim 0,01-0,03$, что в ряде случаев позволяет применять АЭС вместо точных, но более трудоемких и длительных химических методов анализа. Для анализа газовых смесей необходимы специальные вакуумные установки; спектры возбуждают с помощью ВЧ и СВЧ разрядов. В связи с развитием газовой хроматографии эти методы применяют редко.

При анализе веществ высокой чистоты, когда требуется определять элементы, содержание которых меньше $10^{-5} \%$, а также при анализе токсичных и радиоактивных веществ, пробы предварительно обрабатывают. Например, частично или полностью отделяют определяемые элементы от основы и переводят их в меньший объем раствора.

Для разделения компонентов пробы применяют фракционную отгонку основы (реже - примесей), адсорбцию, осаждение, экстракцию, хроматографию, ионный обмен. АЭС с использованием перечисленных химических способов концентрирования пробы, как правило, называется *химико-спектральным анализом*. Дополнительные операции разделения и концентрирования определяемых элементов заметно повышают трудоемкость и длительность анализа и ухудшают его точность

(относительное стандартное отклонение достигает значений, $S_r \sim 0,2-0,3$), но снижает пределы обнаружения в 10-100 раз. Специфической областью АЭС анализа является микроспектральный (локальный) анализ. При этом микрообъем вещества (глубина кратера от десятков мкм до нескольких мкм) испаряют обычно лазерным импульсом, действующим на участок поверхности образца диаметром несколько десятков мкм. Для возбуждения спектров используют чаще всего импульсный искровой разряд, синхронизованный с лазерным импульсом. Метод применяют при исследовании минералов, в металловедении. Спектры регистрируют с помощью спектрографов и спектрометров (квантометров). Имеется много типов этих приборов, различающихся светосилой, дисперсией, разрешающей способностью, рабочей областью спектра. Большая светосила необходима для регистрации слабых излучений, большая дисперсия - для разделения спектральных линий с близкими длинами волн при анализе веществ с многолинейчатыми спектрами, а также для повышения чувствительности анализа. В качестве устройств, диспергирующих свет, используют дифракционные решетки (плоские, вогнутые, нарезные, голографические, профилированные), имеющие от сотен до тысяч штрихов на миллиметр. Значительно реже - кварцевые или стеклянные призмы. Спектрографы предпочтительнее при качественном АЭС анализе, так как позволяют изучать сразу весь спектр образца (в рабочей области прибора); однако используются и для количественного анализа вследствие сравнительной дешевизны, доступности и простоты обслуживания. Использование при этом ЭВМ или микропроцессоров обеспечивает автоматический режим измерений, обработку их результатов и выдачу конечных результатов анализа.

В спектрометрах осуществляется фотоэлектрическая регистрация аналитических сигналов с помощью фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) с автоматической обработкой данных на ЭВМ.

Фотоэлектрические многоканальные полихроматоры в квантометрах позволяют одновременно регистрировать аналитические линии всех предусмотренных программой определяемых элементов. При использовании сканирующих монохроматоров многоэлементный анализ обеспечивается высокой скоростью сканирования по спектру в соответствии с заданной программой.

Для определения элементов (C, S, P, As и др.), наиболее интенсивные аналитические линии которых расположены в УФ области спектра при длинах волн меньше 180-200 нм, применяют вакуумные спектрометры. При использовании квантометров длительность анализа определяется в значительной мере процедурами подготовки исходного вещества к анализу. Существенное сокращение времени пробоподготовки достигается автоматизацией наиболее длительных этапов - растворения, приведения растворов к стандартному составу, окисления металлов, растирания и смешения порошков, отбора проб заданной массы. Во многих случаях многоэлементный АЭС анализ выполняется в течение нескольких минут. Например, при анализе растворов с использованием автоматизированных фотоэлектрических спектрометров с ВЧ плазматронами или при анализе металлов в процессе плавки с автоматической подачей проб в источник излучения. В черной и цветной металлургии распространены экспрессные полуколичественные (относительное стандартное отклонение $S_r \sim 0,3-0,5$ и более) методики определения содержания основных или наиболее характерных компонентов сплавов. Например, при их маркировке, при сортировке металлолома для его утилизации. Для этого применяют простые, компактные и дешевые визуальные и фотоэлектрические приборы (стилоскопы и стилометры) в сочетании с искровыми генераторами. Диапазон определяемых содержаний элементов - от десятых долей процента до десятков процентов. АЭС применяют в научных исследованиях. При использовании этого метода были открыты

некоторые химические элементы, исследуются археологические объекты, устанавливают состав небесных тел. АЭС широко применяется также для контроля технологических процессов. В частности, для установления состава исходного сырья, и готовых продуктов, исследования объектов окружающей среды. С помощью АЭС можно определять практически все элементы периодической системы в весьма широком диапазоне содержаний - от $10^{-7}\%$ (пкг/мл) до десятков процентов (мг/мл). Достоинства АЭС: возможность одновременного определения в малой навеске вещества большого числа элементов (до 40 и более) с достаточно высокой точностью, универсальность методических приемов при анализе различных веществ, экспрессность, сравнительная простота, доступность и дешевизна аппаратуры. Высокий уровень автоматизации АЭС позволяет включать этот метод в автоматизированные системы аналитического контроля и управления технологией производства.

4.2.1. Элементы теории и разновидности АЭС

При комнатной температуре почти все атомы в образце, состоящем из любых известных химических элементов, находятся в основном электронном состоянии. Например, единственный внешний электрон атома **Na** занимает 3s-орбиталь. Для возбуждения этого электрона на более высокие уровни требуется значительная энергия, которая может быть достигнута, например, при нагревании образца в пламени, электрической дуге или электрической искре. Время жизни возбужденного состояния мало, и атом возвращается в основное состояние в течение $\sim 10^{-8}$ с, испуская фотон характеристического излучения.

Рис. 4 (см. выше) иллюстрирует некоторые из наиболее интенсивных резонансных переходов между энергетическими уровнями атома натрия и соответствующие им спектральные полосы. Наиболее

интенсивными линиями при обычных условиях возбуждения атома натрия являются две линии с максимумами при $\lambda_1=589,0\text{нм}$ и $\lambda_2=589,6\text{нм}$. Именно эти линии используются в аналитических целях.

Существенно меньше интенсивность линии $\lambda_3=570,0\text{нм}$. Фактически это неразрешенный дублет, соответствующий двум энергетическим переходам $4d \rightarrow 3p$ (показано на рис. 4). Как уже отмечалось в разделе 4, спектральные линии в АЭС достаточно узкие. Рассмотренные выше эффекты уширения обычно обуславливают ширину линии $\delta\lambda \sim (2 \div 5) \cdot 10^{-3} \text{ нм}$.

Интенсивность спектральных линий определяется заселённостью возбужденного состояния N^* в ансамбле атомов анализируемого вещества. Величину N^* можно найти, используя распределение Больцмана (23):

$$N^* = N_o \cdot \frac{g^*}{g_o} \cdot \exp\left(-\frac{E^* - E_o}{k \cdot T}\right) = N_o \frac{g^*}{g_o} \exp\left(-\frac{T^*}{T}\right) \quad (39)$$

где N_o – число атомов в основном состоянии, g^* и g_o – степени вырождения возбужденного и основного состояний соответственно, E^* и E_o – энергии возбужденного и основного состояний, k – постоянная Больцмана, $T^* = \frac{E^* - E_o}{k} = \frac{\Delta E}{k}$ (этот параметр определяет длину волны или частоту излученного или поглощенного фотона).

Доля возбужденных состояний N^* определяется превышением энергии возбужденного состояния над основным, т.е. разностью $(E^* - E_o)$ и температурой частиц T . Как видно из уравнения (39), при увеличении температуры T доля возбужденных частиц возрастает.

Пример. Найти *отношение* числа атомов натрия в возбужденном $3p$ -состоянии к числу атомов в основном состоянии при температурах T_1

= 2000K и $T_2 = 3000\text{K}$, если наблюдаемая линия в спектре, соответствующая переходу $3p \rightarrow 3s$, имеет максимум при 589,3 нм. Те же расчеты выполнить для $T_1 = 2500\text{K}$ и $T_2 = 2510\text{K}$ (H_2/O_2 -пламя) а также для $T_1 = 1750\text{K}$ и $T_2 = 1850\text{K}$ (природный газ/воздух-пламя).

Решение. Величина разности энергий перехода $3p \rightarrow 3s$ соответствует наблюдаемой в эмиссионном спектре натрия резонансной линии $\lambda \approx 589,3$ нм. Используя формулы (21) и (39), получим:

$$T^* = \frac{E^* - E_o}{k} = \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k} \approx \frac{6,6262 \cdot 10^{-34} [\text{Дж} \cdot \text{с}] \cdot 2,9979 \cdot 10^8 [\text{м} / \text{с}]}{589,3 \cdot 10^{-9} [\text{м}] \cdot 1,3806 \cdot 10^{-23} [\text{Дж} / \text{К}]} = 24,416 \cdot 10^3 [\text{К}]$$

Для того, чтобы рассчитать заселенность возбужденного электронного состояния при температуре T по формуле (39), нужно определить входящие в нее статистические веса состояний (уровней энергии). Поскольку состояние $3s$ можно осуществить двумя способами, то оно вырождено и кратность вырождения $g_o = 2$. Состояние $3p$ также вырождено и для него $g^* = 6$. Используя найденный параметр T^* (соответствующий переходу $E^* \Leftrightarrow E_o$), получим из (39):

$$\begin{aligned} \frac{N^*(2000\text{ K})}{N_o} &= \frac{g^*}{g_o} \exp\left(-\frac{T^*}{T}\right) = \frac{6}{2} \cdot \exp\left(-\frac{24,416 \cdot 10^3}{2 \cdot 10^3}\right) \approx 1,50 \cdot 10^{-5} \\ \frac{N^*(3000\text{ K})}{N_o} &= \frac{6}{2} \cdot \exp\left(-\frac{24,416 \cdot 10^3}{3 \cdot 10^3}\right) \approx 8,76 \cdot 10^{-4} \\ \frac{N^*(3000\text{ K})}{N^*(2000\text{ K})} &\approx 60 \end{aligned}$$

При увеличении температуры от 2000K до 3000K (в **1,5 раза**) заселенность возбужденного уровня возрастает в **60 раз (!)**.

H_2/O_2 – пламя.

$$\frac{N^*(2500\text{ K})}{N_o} \approx 1,72 \cdot 10^{-4}; \frac{N^*(2510\text{ K})}{N_o} \approx 1,79 \cdot 10^{-4}$$

От 2500K до 2510K (рост всего на 10K и на 0,4%) заселенность возбужденного уровня возрастает на ~ 4%.

Природный газ + воздух.

$$T_1 = 1750\text{K}; T_2 = 1850\text{K}$$

$$\frac{N^*(1750\text{ K})}{N_o} \approx 2,62 \cdot 10^{-6}; \frac{N^*(1850\text{ K})}{N_o} \approx 5,56 \cdot 10^{-6}$$

$$\frac{N^*(1850\text{ K})}{N^*(1750\text{ K})} \approx 2,12,$$

При увеличении температуры от 1750K до 1850K (на 100K и менее чем на 6%.) заселенность возбужденного уровня возрастет более чем вдвое, что приведет к резкому изменению интенсивности спектральных линий. Таким образом, *если нужна не качественная оценка, а более-менее точные измерения состава образца, то в методе АЭС нужно очень точно контролировать температуру пламени (с точностью порядка 0,1%).* При температурах более 2000K это очень сложная задача.

Из проведенных расчетов также видно, что доля возбужденных атомов весьма мала. Например, даже при температуре $T = 3000\text{K}$ доля возбужденных атомов натрия составляет лишь около 0,088%. Именно эта доля вещества в АЭС определяет аналитический сигнал. Тем не менее, доля возбужденных молекул при данной температуре T взаимно однозначно связана с общим количеством анализируемого вещества, находящегося в зоне его возбуждения.

Следовательно, существует и взаимно однозначное соответствие между концентрацией введенного вещества и аналитическим сигналом — интенсивностью излучения на данной частоте (длине волны, волновом числе). Поскольку интенсивность излучения на данной длине волны прямо пропорциональна числу излучающих частиц, то интенсивность спектральной линии пропорциональна концентрации C определяемого элемента в пробе:

$$I(\lambda) = a(\lambda) \cdot C \quad (40)$$

В соотношении (40) множитель $a(\lambda)$ зависит от многих условий. Его можно определить в результате серии измерений для различных концентраций данного вещества. При увеличении концентрации исследуемого вещества в паре (плазме) могут происходить физико-химические процессы, приводящие к отклонениям от прямо пропорциональной зависимости интенсивности аналитического сигнала от концентрации. Например, это может быть *неполное испарение пробы анализируемого вещества или поглощение части излучения возбужденных атомов невозбужденными атомами того же элемента (самопоглощение)*.

Кроме возбуждения может происходить ионизация атомов определяемого элемента, приводящая к уменьшению доли возбужденных атомов и к снижению интенсивности излучения. Возможны также различные химические взаимодействия частиц в объеме анализируемого вещества. Например, образуются термически устойчивые оксиды таких металлов, как Mg, Zn, Cr и др.

Для учета влияния этих процессов используют эмпирические соотношения с дополнительными параметрами. Одно из таких удобных эмпирических соотношений – *двухпараметрическое уравнение Ломакина – Шайбе*:

$$I(\lambda) = a(\lambda) \cdot C^{b(C)} \quad (41)$$

Здесь параметр $b(C)$ зависит от концентрации C . Однако, при работе в узком диапазоне концентраций величину этого параметра можно считать практически постоянной. Тогда зависимость логарифма интенсивности от концентрации является линейной функцией:

$$\lg I(\lambda) = \lg a(\lambda) + b \cdot \lg C \quad (42)$$

Для проведения анализа методом АЭС проба исследуемого образца должна быть *атомизирована*, т.е. приведена в состояние плазмы,

состоящей из свободных атомов, ионов и электронов. Существует несколько способов атомизации, по которым обычно классифицируют различные варианты метода АЭС.

Наиболее распространенными среди этих методов является *метод эмиссионной фотометрии пламени*. В этом методе анализируемую пробу в виде раствора с помощью форсунки распыляют в окислительную, наиболее высокотемпературную зону пламени. Температура и состав этой зоны пламени зависят от соотношения горючего газа и окислителя в напускаемой смеси. Температура пламени в зависимости от состава горючей смеси изменяется от ~1700K (природный газ + воздух) до ~3200K (ацетилен C_2H_2 + закись азота N_2O).

При таких температурах, как видно из приведенного в этом разделе примера, возможен анализ элементов с относительно небольшими энергиями перехода из основного в возбужденное состояние. К числу этих элементов относятся щелочные металлы, щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba), железо, никель. Для них эмиссионная фотометрия пламени – один из самых чувствительных методов: предел обнаружения $C_{min} \sim 10^{-7}\%$ масс.

Автоматизированные пламенные фотометры используют для одновременного определения содержания ионов Na^+ и K^+ в плазме крови и в других биологических жидкостях. Метод имеет высокую стабильность и достаточно хорошую воспроизводимость результатов измерений: $S_r = 0,01 \div 0,05$.

На рис. 5 схематически представлен один из вариантов автоматического трехканального пламенного фотометра для определения Na^+ и K^+ в сыворотке крови (используют в клинических лабораторных испытаниях).

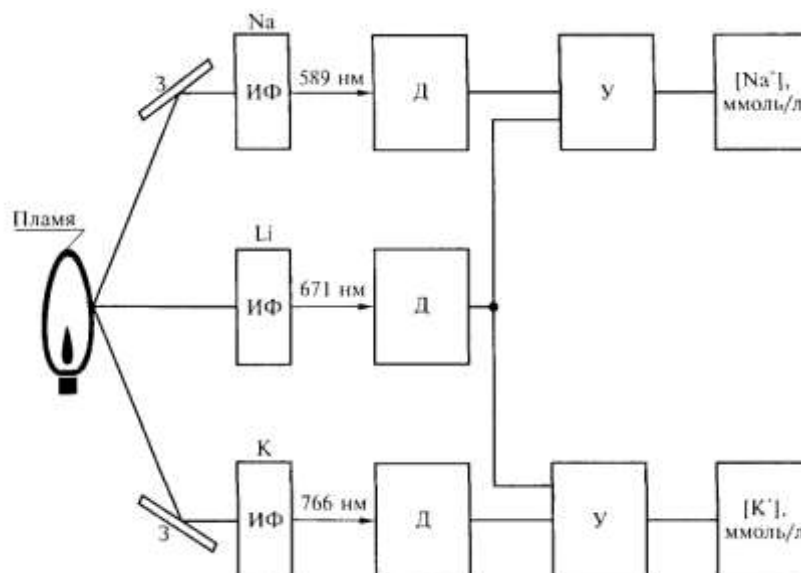


Рисунок 5. Трехканальный фотометр. Схема пламенного атомно-эмиссионного фотометра для определения Na^+ и K^+ в плазме крови: З-зеркала; ИФ-интерференционные фильтры; Д-детекторы определения натрия, лития (внутренний стандарт) и калия; У-усилители разностного сигнала.

Прибор включает три независимых фотометра: два из них – для независимого определения Na^+ и K^+ и один – для определения Li^+ , который является так называемым *внутренним стандартом* для данной аналитической процедуры. Каждый фотометр имеет свой интерференционный фильтр, пропускающий эмиссионную линию только одного из элементов: $\lambda(\text{Na}) \sim 589\text{nm}$, $\lambda(\text{Li}) \sim 671\text{nm}$ и $\lambda(\text{K}) \sim 766\text{nm}$.

Строго определенное количество Li добавляют в каждый из стандартных образцов и в анализируемую пробу, что позволяет получить отсчетный (опорный) сигнал внутреннего стандарта. Каждая из амплитуд сигналов, поступающих от датчиков фотометров Na и K , затем делится на амплитуду сигнала, поступающего от датчика фотометра Li .

Такая схема улучшает точность анализа, поскольку на интенсивности спектральных линий всех трех элементов одинаково влияют экспериментальные условия: температура пламени, скорость

подачи топлива, фон постороннего излучения и другие. Методика работает только в том случае, если в исследуемом образце отсутствует **Li**, за исключением того количества, которое было введено как внутренний стандарт. Приборы обычно автоматизированы, что позволяет проводить около 100 одновременных определений **Na⁺** и **K⁺** в течение часа. Применение внутреннего стандарта дает очень высокую точность и воспроизводимость результатов.

4.2.2. Метрологические характеристики АЭС

Для анализа твердых образцов с атомами, электронное возбуждение которых достигается при больших температурах, используют *атомизацию в электрической дуге* постоянного или переменного тока ($\sim 4000 \div 8000 \text{ K}$). Этот метод успешно применяется для анализа таких элементов как Mn, Cr, Si, Zn и др. Энергетические параметры дуги менее стабильны, чем пламени, поэтому предел обнаружения почти на два порядка хуже, чем в эмиссионной фотометрии пламени: $C_{min} \sim 10^{-4} \div 10^{-2} \% \text{ масс}$. Воспроизводимость результатов также ниже примерно на порядок и составляет $S_r \sim 0,1 \div 0,2$.

Для анализа трудновозбудимых элементов (Cl, B, I, P и другие) используют искровой атомизатор, предназначенный, в первую очередь, для анализа твердых образцов. Процессы в искровом разряде термодинамически неравновесны. Поэтому, строго говоря, мы не можем для их анализа использовать понятие «температура». Зная величину средней энергии искрового разряда \bar{E} , можно вычислить лишь «эффективную температуру» $T_{эфф} = (2/3) \cdot (E/k) \sim 10000 \div 20000 \text{ K}$.

Искровой разряд существенно стабильнее дугового, поэтому воспроизводимость результатов выше, чем при атомизации в дуге, и $S_r \sim 0,05 \div 0,10$. Минимальная определяемая концентрация $C_{min} \sim 10^{-3} \div 10^{-1} \% \text{ масс}$.

С начала 80-х годов промышленность выпускает приборы для атомно-эмиссионного анализа. В них атомизация исследуемого вещества происходит в низкотемпературной плазме высокочастотного индукционного разряда (рис. 6). Подобно плазме электрической дуги, плазма в высокочастотном индукционном разряде термодинамически равновесна с температурой $T \sim 8000 \div 11000 \text{ K}$.

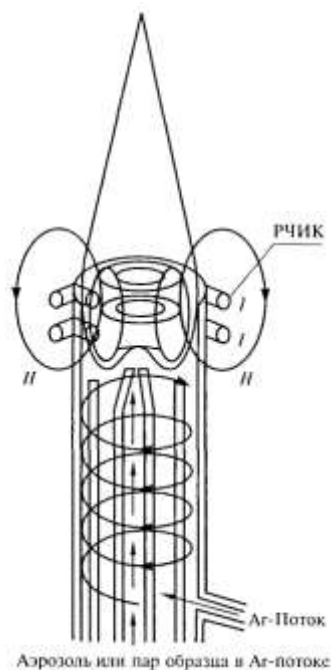


Рисунок 6. Источник индуктивно связанной плазмы в методе АЭС-ИСП (AES-ICP): *H*-магнитное поле; *I*-поток индукции; РЧИК-радиочастотная индукционная катушка.

Безэлектродный высокочастотный разряд обычно зажигают внутри диэлектрической трубки, по которой проходит поток аргона высокой чистоты. Эта трубка вставлена в катушку, по которой пропускают высокочастотный ток. Переменное продольное магнитное поле этого тока индуцирует в разрядной плазме кольцевое замкнутое электрическое поле и связанные с ним индукционные токи. Для инициирования образования плазмы используется искровой разряд, который вызывает ионизацию **Ar** в проходящем потоке

Внутри индукционной катушки образуется низкотемпературная плазма, состоящая преимущественно из атомов Ar , ионов Ar^+ , электронов и исследуемого вещества в атомизированном состоянии.

Анализируемое вещество подается в атомизатор вместе с аргоном по центральной трубке. Пробу вещества вводят в виде аэрозоля, пара или тонко измельченного порошка. Условия возбуждения в данном методе отличаются высокой стабильностью.

Пределы обнаружения такого спектроскопического метода при тщательной подготовке исследуемых образцов достигают $10^{-4} \div 10^{-6} \%$ масс. и стандартное отклонение $S_r \sim 0,01 \div 0,02$. Спектроскопический метод с высокочастотным возбуждением паров исследуемого вещества обычно называют «Атомно-Эмиссионная Спектроскопия Индукционно Связанной Плазмы» – АЭС-ИСП (AES-ICP).

Современные спектрофотометрические приборы АЭС-ИСП с компьютерным управлением и обработкой полученных данных позволяют одновременно определять до 30 элементов. При измерениях концентраций линейное соотношение между интенсивностью каждого регистрируемого аналитического сигнала и концентрацией определяемого элемента в исследуемой пробе образца сохраняется при изменении концентрации этого элемента на несколько порядков ее величин, что очень важно для многих практических применений.

4.3. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС)

Атомно-абсорбционный анализ – метод количественного элементного анализа, основанный на регистрации поглощения электромагнитного излучения атомами анализируемого вещества. Из-за неупругого взаимодействия с атомами образца часть внешнего (диагностирующего) излучения поглощается, и интенсивность прошедшего сквозь слой вещества излучения уменьшается.

В результате поглощения излучения атомы переходят в возбужденные энергетические состояния. Таким переходам в атомных спектрах поглощения соответствуют так называемые *резонансные линии*. Энергии резонансных переходов и соответствующие им частоты поглощения строго специфичны для атомов каждого химического элемента. От энергии фотонов диагностирующего излучения, используемого в *атомно-абсорбционной спектроскопии* (ААС), зависит возбуждение внешних электронов в атомах анализируемого вещества (переход на более высокие энергетические уровни).

Для изучения величины поглощения используют оптические приборы – **спектрофотометры**, состоящие из источника света, камеры для образца, монохроматора и детектора излучения. Аналитический сигнал прибора – это интенсивность поглощения $I(\bar{\nu})$ или $I(\lambda)$, т.е. функция от волнового числа или длины волны.

Применение атомно-абсорбционной спектроскопии в количественном химическом анализе основано на существовании взаимно однозначного соответствия между величиной поглощения и концентрацией атомов анализируемого вещества. Это соотношение определяется следующими законами светопоглощения:

1. **Закон Бера** (А. Бер, 1825÷1863): *каждая частица (атом или молекула) поглощает одну и ту же долю энергии излучения.*

Коэффициент поглощения K зависит от длины волны λ и пропорционален количеству поглощающих частиц, то есть концентрации C анализируемого вещества:

$$K(\lambda) = \alpha(\lambda) \cdot C \quad (43)$$

Величина $\alpha(\lambda)$ зависит от длины волны падающего излучения (энергии электронного возбуждения) и вероятности переходов между электронными уровнями. Переходы создают спектр поглощения $I(\bar{\nu})$, $I(\lambda)$.

Закон Бера (43) справедлив лишь для идентичных частиц поглощающей среды. Если, например, при взаимодействии атомов A среды образуются димеры A_2 , ионизируются атомы, возникают молекулы (при взаимодействии с молекулами или атомами среды), то количество поглощающих частиц уменьшается. Это приводит к *кажущемуся отклонению* от закона Бера.

2. Закон Бугера – Ламберта (П. Бугер, 1698÷1758; И.Г. Ламберт, 1728÷1777): *если среда однородна и слой вещества перпендикулярен падающему параллельному (коллимированному) световому потоку, то интенсивность поглощения $I(\lambda)$ уменьшается с увеличением толщины поглощающего слоя l по экспоненциальному закону:*

$$I = I_o \cdot \exp(-K \cdot l) \quad (44)$$

В формуле (44) I_o и I – интенсивности падающего и прошедшего излучения; l – толщина исследуемого слоя.

Отклонения от закона Бугера – Ламберта известны только для световых потоков очень большой интенсивности, например, мощного лазерного излучения. Для источников света, используемых в аналитических приборах ААС, данный закон выполняется с достаточной точностью.

Объединяя уравнения (43) и (44), получим *основной закон поглощения света – закон Бугера-Ламберта – Бера:*

$$I = I_o \cdot \exp(-\alpha \cdot C \cdot l) \quad (45)$$

В спектральном анализе используют величину *относительного пропускания света T* :

$$T = \frac{I}{I_o} = \exp(-\alpha \cdot C \cdot l) \quad (46)$$

Это безразмерная величина, ее часто выражают в процентах.

Линейное соотношение между концентрацией и поглощением можно получить, если ввести безразмерную величину A :

$$A = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = +\lg \frac{I_0}{I} \quad (47)$$

Величину A называют *абсорбцией поглощающего слоя*. Тогда:

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg(e^{\alpha \cdot C \cdot l}) = \alpha Cl \cdot \lg e \approx 0,4343 \alpha Cl = \varepsilon Cl \quad (48)$$

Здесь $\varepsilon \approx 0,4343 \cdot \alpha$. Если величина концентрации выражена в моль/л, то ε называют *коэффициентом молярного поглощения*. Часто используемая размерность ε :

$$\dim[\varepsilon] = [\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}] \quad (49)$$

Как видно из формулы (48), градуировочный график $A=f(C)$ – прямая, проходящая через начало координат.

Чувствительность S не зависит от концентрации и определяется величиной молярного поглощения $\varepsilon(\lambda)$:

$$S = \frac{dA}{dC} = \varepsilon(\lambda) \cdot l \quad (50)$$

Очевидно, анализ следует проводить на длине волны λ_{\max} излучения, соответствующей максимуму $\varepsilon(\lambda)$.

Так же как и в методе атомно-эмиссионной спектроскопии, в ААС анализируемое вещество должно находиться в *атомизированном состоянии*. Однако, в отличие от АЭС, не нужны высокие температуры, приводящие к электронному возбуждению атомов анализируемого вещества с последующей спонтанной эмиссией излучения. Напротив, в ААС диагностирующее излучение вызывает резонансное электронное возбуждение свободных атомов, находящихся в основном состоянии. Как следует из распределения Больцмана (23) и приведенных в разделе

5.1 примеров, доля атомов, находящихся в основном состоянии, является преобладающей.

При неизменных условиях атомизации исследуемого вещества концентрация атомов в атомизаторе пропорциональна истинной концентрации определяемого элемента в пробе. Тогда адсорбция поглощающего слоя A :

$$A = K \cdot l \cdot C \quad (51)$$

где коэффициент K включает коэффициент молярного поглощения $\varepsilon(\lambda)$ (формула 48) и коэффициент перехода от истинной концентрации определяемого элемента в пробе к его концентрации в атомизаторе. Таким образом, также как и в АЭС, коэффициент K в формуле (51) находится опытным путем после обработки серии измерений для стандартных образцов исследуемого вещества.

4.3.1. Способы атомизации, селекции и детектирования

В методе ААС основная функция атомизатора – перевод пробы в атомарное состояние. Обычный диапазон температур 1100÷3200К, атомизации осуществляется в пламени или в электротермических нагревателях. В отличие от АЭС пламя имеет форму узкой вытянутой щели. Это обеспечивает достаточную длину оптического пути l диагностического излучения и, в соответствии с формулой (51), приводит к увеличению аналитического сигнала.

Наиболее распространены горючие смеси: пропан + бутан + воздух (температура ~1800÷2100К); ацетилен + воздух (температура ~2500÷2800К); ацетилен + N₂O (температура ~2900÷3200К). Пламенные атомизаторы обеспечивают достаточно высокую стабильность работы прибора. Однако, поскольку проба подается в атомизатор в виде раствора с большой скоростью, атомизируемое вещество находится в пламени короткое время. Это приводит к невысокой эффективности

пламенного атомизатора: не полностью реализуется потенциально заложенная в методе ААС высокая чувствительность.

4.3.2. Метрологические характеристики ААС

Для большинства элементов в пламенной ААС предел обнаружения $10^{-4} \div 10^{-6} \%$ масс.

Существенное увеличение чувствительности метода достигается при использовании *электротермического атомизатора*: предел обнаружения $10^{-7} \div 10^{-9} \%$ масс. Электротермический атомизатор в ААС был предложен в 50-х годах Б.В. Львовым. Такой атомизатор представляет собой графитовую трубку, нагреваемую импульсным током. Чаще всего проба испаряется с внутренней поверхности графитовой трубки. Предварительно микропипеткой или микрошприцем в электротермический атомизатор вводят $5 \div 50$ мкл пробы анализируемого вещества, затем его высушивают на внутренней поверхности трубки при температуре ~ 400 К. Изменяя ток нагревателя, можно увеличивать температуру атомизатора до ~ 3200 К. Эффективность атомизации пробы существенно повышается вследствие длительного пребывания пара исследуемого вещества в атомизаторе и его достаточно полного испарения.

В качестве внешнего источника излучения в методе ААС используют лампы с полым катодом, заполненные инертным газом – неоном или аргоном при низком давлении ($1 \div 5$ торр). Материалом катода служит тот же металл, который предполагают определять в пробе исследуемого образца.

При электрическом разряде, возникающем в лампе с полым катодом (напряжение ~ 300 В), происходит ионизация инертного газа-наполнителя, приводящая к образованию ионов Ar^+ (или Ne^+). Положительные ионы инертного газа, ускоренные в электрическом поле катода, «бомбардируют» внутреннюю полость катода, выбивая

электронно-возбужденные атомы металла, из которого изготовлен катод. При переходе этих атомов в основное состояние возникает излучение с длиной волны, соответствующей резонансному поглощению атомов определяемого элемента. Именно по этой причине полый катод нужно изготавливать из того же металла или его поверхность покрыть слоем того же металла, который предполагают определить в пробе анализируемого образца.

В настоящее время промышленность выпускает лампы с полым катодом для определения около 40 различных элементов. Некоторые из таких ламп снабжены катодом, содержащим более одного элемента. Их можно использовать для определения нескольких элементов.

В методе количественного ААС обычно используют калибровочные кривые. Они, как следует из уравнения (51), представляют собой линейную зависимость аналитического сигнала $I(\bar{V})$ от концентрации C . Однако, в процессе атомизации анализируемого вещества из-за излучения и поглощения фонового излучения возникают трудно контролируемые помехи. *Для уменьшения ошибок, вносимых в метод ААС такими помехами, широко используют обычный способ стандартных добавок.*

Относительная ошибка определения большинства элементов методом ААС составляет 1-2%. Метод отличается высокой селективностью и чувствительностью. Вследствие этого ААС применяют для анализа следов элементов, в основном неорганических веществ. Метод ААС также широко применяют в судебно-медицинской и клинической практике, анализе окружающей среды и пищевых продуктов.

4.4. Атомно-флуоресцентная спектрометрия (АФС)

Атомно-флуоресцентная спектрометрия - метод количественного элементного анализа по атомным спектрам

флуоресценции. Пробу анализируемого вещества превращают в атомный пар и облучают для возбуждения флуоресценции таким излучением, которое поглощают атомы только определяемого элемента: *длина волны излучения соответствует энергии электронных переходов этих атомов*. Часть возбужденных атомов излучает свет - аналитический сигнал, регистрируемый спектрофотометрами.

Обычно используют резонансную флуоресценцию, при которой длины волн поглощенного и излученного света одинаковы. Для атомизации растворов применяют пламя, индуктивно связанную плазму или электротермические атомизаторы (нагреваемые электрическим током графитовые трубки, нити, стержни, тигли). Атомизацию порошкообразных проб осуществляют в графитовых тиглях или капсулах, которые иногда вносят в пламя для дополнительного нагрева паров пробы. Химический состав пламени выбирают так, чтобы выход флуоресценции (т. е. доля поглощенной энергии, излучаемой в виде флуоресценции) и степень атомизации были максимальны. С целью увеличения выхода электротермические атомизаторы обычно помещают в атмосферу аргона. Для возбуждения флуоресценции используют интенсивные лампы с линейчатым или непрерывным спектром, а также лазеры с перестраиваемой длиной волны.

4.4.1. Количественный анализ методом АФС

В основе количественного анализа методом АФС лежит соотношение:

$$I = I_0 \varepsilon \Omega [1 - \exp(-kC)]/4\pi,$$

где I и I_0 - интенсивности соответствующего аналитического сигнала и источника возбуждения, ε - энергетический выход, Ω - телесный угол сбора флуоресценции, C - концентрация элемента, k - коэффициент, характеризующий поглощение света. С помощью стандартных образцов

(не менее трех) строят градуировочный график в логарифмических координатах: $\lg I - \lg C$. Обычно графики линейны в области до 2 порядков величины концентраций определяемого элемента.

Аналитический сигнал в АФС формируется на фоне шумов регистрирующей схемы и рассеянного света. Последний возникает в результате рассеяния излучения источника возбуждения на оптических неоднородностях паров и на частицах пробы в атомизаторах. При больших интенсивностях рассеянного света выделение из шума сигнала резонансной флуоресценции затруднено, поскольку длина волны аналитической линии совпадает с длиной волны рассеянного света. Для подавления влияния шума макрокомпоненты пробы отделяют и анализируют концентрат микроэлементов. *Применяют также нерезонансную флуоресценцию, при которой длины волн возбуждающего и рассеянного света не совпадают с длиной волны флуоресценции.* В этом случае эффективное возбуждение достигается только с использованием лазеров. Для регистрации спектра флуоресценции применяют светосильные спектрофотометры с большим углом. Измеряют интенсивность излучения, распространяющегося под прямым углом к возбуждающему излучению. В этом направлении интенсивность рассеянного света обычно минимальна. Методом АФС можно определять около 65 элементов; пределы обнаружения достигают $10^{-6} \div 10^{-8}\%$ (в порошках) и 10^{-3} нг/мл (в растворах). *Высокая селективность метода, обусловленная очень узкими линиями атомной флуоресценции, дает возможность определять одновременно нескольких элементов.* Для этого вокруг атомизатора устанавливают соответствующее число светосильных спектрофотометров. АФС легко автоматизируется, стоимость аппаратуры относительно невысока. Метод применяется для анализа пород (земных и лунных), почв, природных и сточных вод, сталей, сплавов, нефти, пищевых продуктов, биологических объектов (крови, мочи), различных химических

соединений. АФС применяется также для дистанционного определения элементов в верхних слоях атмосферы.

В настоящее время АФС играет сравнительно небольшую роль в элементном анализе. *Привлекательная особенность флуоресцентных методов состоит в принципиальной возможности одновременно сочетать достоинства абсорбционной и эмиссионной спектрометрии.* В теории аналитический сигнал пропорционален концентрации атомов в основном (наиболее заселенном) состоянии (как и при поглощении), но измеряется он на «нулевом» или слабом фоне (как в эмиссионной спектрометрии). *Селективность атомной флуоресценции очень высока, поскольку оба процесса поглощения и испускания фотонов являются дискретно-квантовыми.* Возбуждение лишь определенных атомов на их характеристических спектральных линиях и экранирование детектора от прямых лучей источника света позволяет регистрировать флуоресценцию без использования каких-либо дисперсионных оптических приборов. Кроме того, можно модулировать возбуждающее излучение для более полного отсеечения посторонних фоновых засветок.

Перечисленные достоинства определяют область применения АФС. В основном развиваются два направления. Когда необходима высокая селективность и высокая чувствительность анализа, не достижимая другими методами, применяются лазерное (чаще всего импульсное) возбуждение флуоресценции и ее регистрация с использованием оптических и электронных схем, оптимизированных для вычитания неселективного фона, снижения влияния спектральных наложений и уменьшения шумов. В тех случаях, когда достаточно удовлетворительной чувствительности при простоте и экспрессности анализа и низкой стоимости аппаратуры, используются простые оптические фильтры (вместо дисперсионных спектрометров) и традиционные источники света, например лампы с полым катодом или высокочастотные безэлектродные лампы. Конечно, при слабых

источниках и ненасыщенной флуоресценции возможен целый ряд недостатков, включая неселективное поглощение излучения в атомизаторе.

В связи с развитием химии стабильных и нестабильных легколетучих соединений растет интерес к простейшему варианту АФС с непрерывным вводом пробы в виде паров или легколетучих гидридов и их низкотемпературной атомизацией.

Высокая селективность метода позволяет анализировать образцы весьма сложного химического состава с хорошей чувствительностью. В современных коммерческих атомно-флуоресцентных анализаторах используются лампы с полым катодом, графитовый атомизатор и непрерывная подача пробы в виде летучих гидридообразующих соединений. *Пределы определения часто оказываются ниже $10^{-7}\%$.* Заметим, что применять такие соединения удобнее именно в сочетании с флуоресцентным или абсорбционным детектированием, но не с эмиссионным, поскольку введение больших количеств легколетучих соединений в плазму почти всегда вызывает нестабильность разряда.

В США выпускались промышленные спектрометры ИСП-АФС на лампах с полым катодом и со стандартным аэрозольным вводом пробы. Эти приборы использовали для определения некоторых металлов, у которых эмиссионные спектры слабые, но хорошо возбуждаются спектры флуоресценции. Плазма зажигалась в относительно «прохладном» режиме, чтобы лишь атомизировать пробу, но не генерировать слишком большой эмиссионный фон. Дальнейшее развитие метода связано с применением новых источников света с большой спектральной яркостью излучения, а именно диодных лазеров или узкополосных светодиодов. Эти источники способны также улучшить характеристики простейших флуоресцентных анализаторов с вводом пробы в виде паров или легколетучих соединений.

Одним из главных преимуществ лазерного возбуждения флуоресценции является возможность реализовать режим насыщения (просветления) оптических переходов, добиваясь тем самым максимального уровня аналитического сигнала и одновременно уменьшая влияние тушения флуоресценции и ее зависимости от флуктуации возбуждающего излучения. Лазеры на красителях практически невозможно переключать в реальном времени с одного элемента на другой. Именно в одноэлементном анализе и заключается основной недостаток их применения в аналитических целях (хотя по отдельности более 40 элементов определяли при помощи АФС с возбуждением лазерами на красителях).

4.4.2. Метрологические характеристики метода АФС

Динамический диапазон лазерной атомно-флуоресцентной спектрометрии (ЛАФС) может достигать 7 порядков (намного шире, чем в ААС). Кроме того, ЛАФС характеризуется лучшей линейностью по сравнению с ААС. Рекордно низкие пределы определения в ЛАФС находятся на уровне $\sim 10^{-11}$ % при анализе идеальных водных растворов в электротермическом атомизаторе. Для трудноиспаряемых элементов (Eu, Y, Tl) лучшие результаты были получены при атомизации в тлеющем разряде.

В анализе газов плазма использовалась для предварительного заселения метастабильных состояний, из которых производилось дальнейшее лазерное возбуждение флуоресценции.

Использование твердотельных лазерных источников – оптических параметрических осцилляторов (ОПО) с перестраиваемым излучением, которое можно просканировать по всему спектру от 220 до 2000 нм за 20 мин (такие источники ранее назывались параметрическими генераторами света) открывает новые возможности применения АФС. Используя современное программное обеспечение, можно сканировать

излучение ОПО дискретно - прыжками с одной полезной линии на следующую, т.е. сократить время сканирования (точно так же, как это делается в новейших аналитических масс - спектрометрах). Очевидно, что высокая эффективность ОПО открывает перспективы для развития многоэлементной ЛАФС.

При практически одинаково высокой чувствительности масс-спектрометрии и лазерной АФС, селективность АФС лучше, чем у масс-спектрометров высокого разрешения, и намного лучше, чем у квадрупольных или времяпролетных масс-спектрометров. Кроме того, теоретически чувствительность АФС должна быть выше, чем у масс-спектрометрии, поскольку каждый атом порождает лишь один ион, но может излучать до $\sim 10^8$ фотонов за секунду.

Новые возможности для ЛАФС открываются в связи с прогрессом в разработках магнито-оптических (лазерных) ловушек для нейтральных атомов. Единичные атомы, в том числе их определенные изотопы, могут быть захвачены в ловушке, и резонансная флуоресценция от каждого индивидуального атома надежно зарегистрирована. Таким способом определялись редкие изотопы ^{81}Kr и ^{85}Kr , естественное содержание которых находится на уровне 10^{-11} и 10^{-9} % соответственно. Предел определения изотопа ^{41}Ca в биологических образцах при атомизации в печи составил менее $10^{-7}\%$ по отношению к распространенному ^{40}Ca . Столь низкие содержания редких изотопов до сих пор удавалось определять лишь с помощью высокоэнергетической масс-спектрометрии на ускорителях частиц.

Можно надеяться, что дальнейшее развитие атомно-абсорбционных методов с использованием диодных лазеров будет также способствовать их применению в АФС. Высокая спектральная яркость (вследствие очень узкой линии излучения) диодных лазеров при их типичной оптической мощности ~ 1 мВт и фокусировке луча в зону диаметром ~ 1

мм позволяет достигать полного насыщения флуоресценции на сильных переходах, если ее тушение не очень существенно.

Как и в адсорбционной спектрометрии, в лазерной (насыщенной) АФС существует принципиальная возможность абсолютного анализа. Эта возможность обусловлена простой теоретической зависимостью интенсивности насыщенной флуоресценции от концентрации атомов определяемых элементов и надежным знанием практической эффективности регистрации фотонов.

Измерение неселективного фона производится отстройкой лазера с линии поглощения. Если же мощность источника возбуждения не является насыщающей, то интенсивность флуоресценции обычно зависит от многих трудно учитываемых факторов, которые вынуждают производить градуировку по эталонам для количественного анализа.

Отметим, что на данном этапе практическое применение ЛАФС в основном ограничено кругом задач, где требуются очень высокая чувствительность и селективность анализа. Приготовление, хранение и использование стандартных (эталонных) растворов для градуировки аппаратуры в диапазоне крайне низких концентраций элементов связаны с серьезными трудностями и требуют предосторожностей из-за большой вероятности внесения случайных загрязнений на любом из этапов градуировки. В связи с этим разработка методов абсолютного (даже полуколичественного) анализа приобретает принципиально важное значение. Идея абсолютной АФС тем более привлекательна, что в этом методе зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого элемента обычно имеет высокую степень линейности.

5. Молекулярные спектральные методы

Так же, как и атомный спектральный анализ, молекулярные спектральные методы основаны на том, что каждое индивидуальное

анализируемое соединение способно поглощать или испускать характеристическое электромагнитное излучение.

В молекулярной спектроскопии исследуют спектры поглощения, испускания и отражения электромагнитных волн, а также спектры люминесценции в диапазоне от дальней УФ области ($\lambda \sim 180$ нм) до дальней ИК области ($\lambda \sim 0,1$ см). Молекулярный спектральный анализ – это спектроскопия в видимой, УФ-области (спектрофотометрия, фотометрический анализ) и ИК- и КР - спектроскопия.

В УФ и видимой области спектры возникают в результате переходов, вовлекающих электронные, колебательные и вращательные уровни энергии молекулы (рис. 7). В ИК-спектроскопии спектр обусловлен переходами между колебательными и вращательными уровнями энергии.

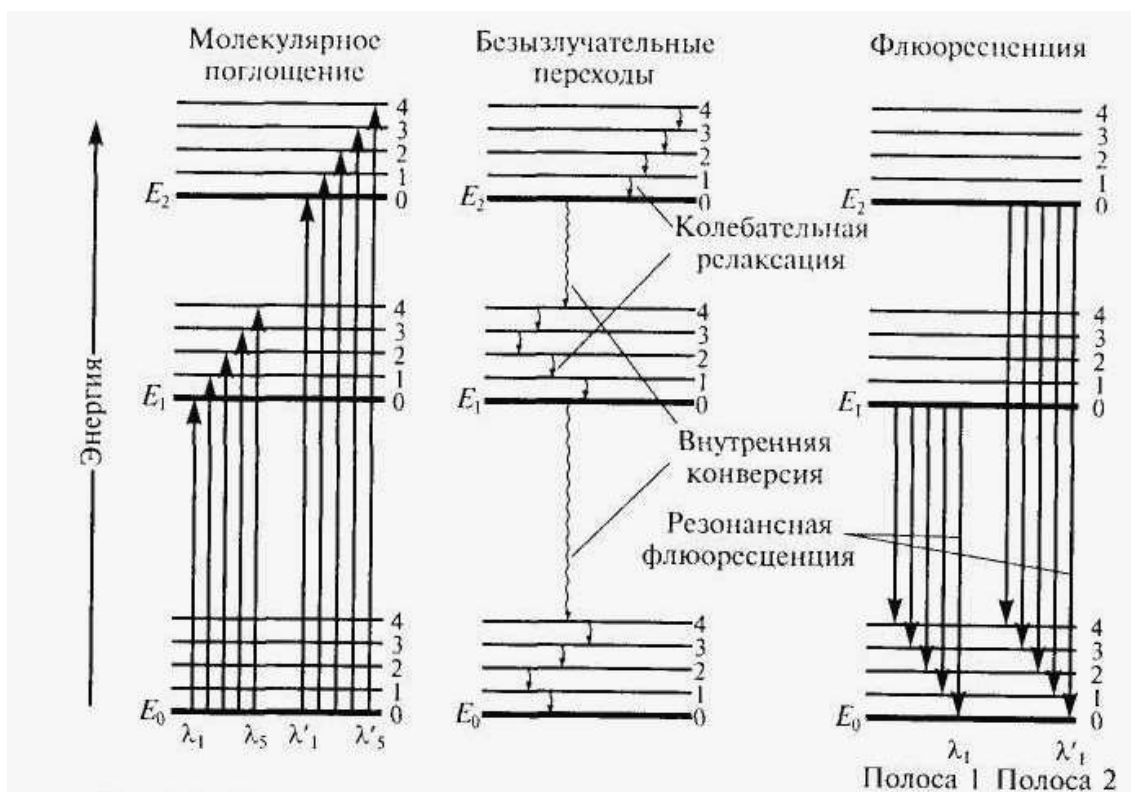


Рисунок 7. Электронные и колебательные уровни энергии молекулы и переходы между ними.

5.1. Молекулярно-абсорбционный анализ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра

Качественный анализ в УФ и видимой спектроскопии затруднен тем, что спектр анализируемого вещества в растворе имеет одну или несколько полос поглощения. Обычно это бесструктурные широкие пики (рис. 8). Поэтому однозначная идентификация соединения практически невозможна.

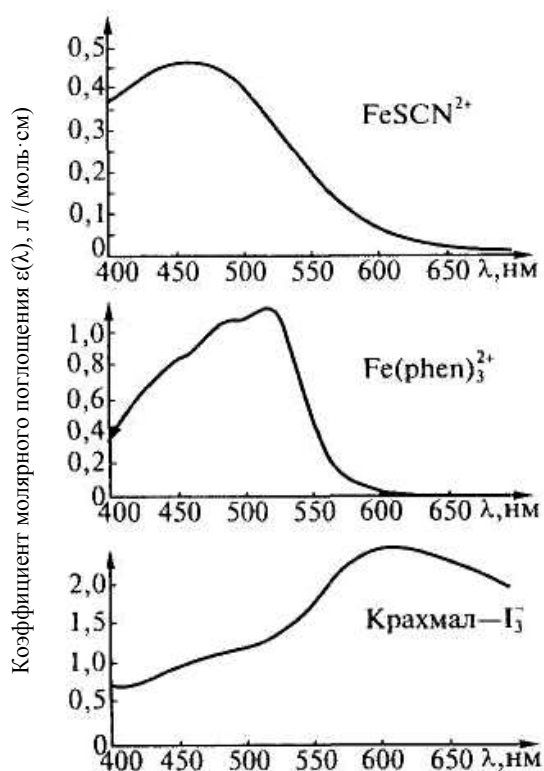


Рисунок 8. Пример электронных спектров с переносом заряда.

Несмотря на такую трудность, молекулярная абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ-областях – один из часто используемых количественных методов анализа. Его обычно называют *спектрофотометрией* и широко применяют в анализе как неорганических, так и органических или биохимических систем. Метод имеет весьма высокую чувствительность (предел обнаружения $\sim 10^{-4} \div 10^{-7}$ М), высокую селективность (избирательность), а также высокую

точность ($\sim 1\div 3\%$). Современные спектрометры позволяют достигать точности измерения $\sim 0,1\%$.

Аналитический сигнал в методе молекулярной абсорбционной спектроскопии – это величина поглощения внешнего излучения A (или пропускания T), связанная с концентрацией C и длиной поглощающего слоя вещества l законом Бугера-Ламберта-Бера (формула 45). Анализируемое вещество находится в кювете – сосуде из прозрачного материала с плоскопараллельными гранями.

При прохождении излучения через кювету возникают трудно контролируемые потери вследствие рассеяния света в растворителе, рассеяния и отражения света на стенках кюветы. Эти потери весьма существенны. Например, установлено, что при прохождении желтого света через стеклянную кювету с водой теряется $\sim 8,5\%$ излучения. Однако, закон Бугера-Ламберта-Бера (формула 45), справедлив лишь для однородной и изотропной среды, через которую проходит излучение.

Следовательно, любые неоднородности, возникающие в растворе, например, из-за различий температуры по объему кюветы, приводят к *кажущимся отклонениям* от основного закона светопоглощения. Поэтому в спектрофотометрии используют **сравнительный метод**: интенсивность пучка света, прошедшего через кювету с раствором анализируемого вещества, сравнивается с интенсивностью пучка, прошедшего через чистый растворитель.

Измерения проводят при одинаковых условиях – идентичные кюветы, температура, источник излучения и т.п. Лишь тогда экспериментально определяемый аналитический сигнал (поглощение A или пропускание T) близок к истинному значению, т.е.:

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_o}{I} = \lg \left[\frac{I(\text{растворитель})}{I(\text{раствор})} \right] \quad (52)$$

Как следует из формулы (52), величина поглощения A меняется в пределах $0 \leq A < \infty$, что соответствует области изменений пропускания $0 \leq T \leq 1$. При $I = I_0$, $A=0$, $T=1$; при $I \rightarrow 0$, $A \rightarrow \infty$, $T \rightarrow 0$.

Для установления связи между измеряемой величиной поглощения A , которую также называют *оптической плотностью*, и концентрацией определяемого вещества C используют закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot C \cdot l \quad (53)$$

где величина $\varepsilon(\lambda)$ – молярный коэффициент поглощения, величина которого определяет чувствительность метода. Максимальная величина $\varepsilon(\lambda_{\max}) \sim 10^3 \div 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Пример. Для раствора перманганата калия с концентрацией $C = 3,20 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ пропускание $T = 66,7\%$ при измерении в кювете длиной 1,00 см на длине волны 523,5 нм. Определить поглощение раствора A и коэффициент молярного поглощения $\varepsilon_{\text{KMnO}_4}(\lambda=523,5 \text{ нм})$.

Решение. Используя формулу (52), получим:

$$A = -\lg T = -\lg 0,667 = -(-0,1759) \approx 0,18$$

$$\varepsilon = \frac{A}{l \cdot C} = \frac{0,1759}{1,00 \cdot 3,20 \cdot 10^{-5}} = 5,50 \cdot 10^3 [\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}].$$

Измерение интенсивности излучения часто включает абсолютную погрешность, независимую от значения интенсивности. Вследствие этого измерение I/I_0 (т.е. величины пропускания) сопровождается постоянной абсолютной ошибкой в значительной области спектра. Чтобы проследить влияние этой постоянной ошибки при измерении пропускания на результаты анализа, запишем уравнение Бугера-Ламберта-Бера в виде:

$$-\lg T = \varepsilon C l \quad (54)$$

Перейдя к натуральным логарифмам и продифференцировав приведённое соотношение, получим:

$$-0.434(dT/T) = \varepsilon C l dC \quad (55)$$

Разделив уравнение (55) на (54) будем иметь уравнение в дифференциальной форме:

$$dC/C = 0.434(dT/T \lg T),$$

которое можно записать через конечные приращения ΔC и ΔT в виде:

$$\Delta C/C = 0.434(\Delta T/T \lg T). \quad (56)$$

Величина $\Delta C/C$ есть мера относительной ошибки при измерении концентрацией, обусловленной абсолютной ошибкой ΔT измерения T , или I/I_0 . Отметим, что, как следует из уравнения (56), относительная ошибка определения концентрации является функцией величины T . Приравняв производную оптической плотности нулю, можно показать, что относительная ошибка определения концентрации проходит через минимум при пропускании, равном 0.368 или оптической плотности, равной 0.434. Случайные ошибки измерения пропускания на спектрофотометрах по абсолютной величине обычно лежат в интервале от 0.002 до 0.001. Таким образом, если величина измеряемой оптической плотности лежит в интервале 0.15-1.0, большинству абсорбционных методов определения концентрации присуща относительная ошибка 1-2%. Более высокой ошибки, обусловленной сильным поглощением образца, как правило можно избежать соответствующим разбавлением перед измерением. Однако, если оптическая плотность менее 0.1, неизбежна относительная ошибка более 2%. Важно отметить, что эти выводы базируются на допущении независимости постоянной фотометрической ошибки ΔT , определяющей погрешность анализа, от пропускания. Конечно, всегда возможны и другие типы ошибок, величина которых может изменяться с изменением концентрации. Примерами служат ошибки, возникающие при подготовке пробы,

дефектов кюветы, неточности определения длины волны и флуктуаций источника излучения.

Закон Бугера-Ламберта-Бера может быть применен для нескольких поглощающих веществ в растворе. Если вещества, находящиеся в растворе, химически не взаимодействуют, либо установилось равновесие в системе взаимодействующих частиц при некоторой температуре, то величина поглощения $A_{общ}$ может быть представлена суммой величин поглощения:

$$A_{общ} = A_1 + \dots + A_n = (\varepsilon_1 C_1 + \dots + \varepsilon_n C_n) l = \left(\sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i \right) \cdot l \quad (57)$$

Закон аддитивности (суммы составляющих) оптических плотностей (54) позволяет анализировать многокомпонентные смеси. Например, если смесь состоит из двух поглощающих веществ M и N с различными коэффициентами молярного поглощения $\varepsilon_M(\lambda_1)$ и $\varepsilon_N(\lambda_2)$ при длинах волн λ_1 и λ_2 , то измерив поглощение для λ_1 и λ_2 , получим систему уравнений:

$$\begin{aligned} A(\lambda_1) &= \varepsilon_M(\lambda_1) \cdot l \cdot C_M + \varepsilon_N(\lambda_1) \cdot l \cdot C_N \\ A(\lambda_2) &= \varepsilon_M(\lambda_2) \cdot l \cdot C_M + \varepsilon_N(\lambda_2) \cdot l \cdot C_N \end{aligned}$$

Если детерминант системы линейных уравнений не равен нулю:

$$\det(\varepsilon) = \varepsilon_M(\lambda_1) \cdot \varepsilon_N(\lambda_2) - \varepsilon_M(\lambda_2) \cdot \varepsilon_N(\lambda_1) \neq 0 \quad (58)$$

то система имеет единственное решение:

$$\begin{aligned} C_M &= \frac{1}{l} \cdot \frac{A(\lambda_1) \cdot \varepsilon_N(\lambda_2) - A(\lambda_2) \cdot \varepsilon_N(\lambda_1)}{\varepsilon_M(\lambda_1) \cdot \varepsilon_N(\lambda_2) - \varepsilon_M(\lambda_2) \cdot \varepsilon_N(\lambda_1)} \\ C_N &= \frac{1}{l} \cdot \frac{A(\lambda_1) \cdot \varepsilon_M(\lambda_2) - A(\lambda_2) \cdot \varepsilon_M(\lambda_1)}{\varepsilon_M(\lambda_1) \cdot \varepsilon_N(\lambda_2) - \varepsilon_M(\lambda_2) \cdot \varepsilon_N(\lambda_1)} \end{aligned}$$

Из условия (58) следует, что для совместного определения двух компонентов смеси нужно измерять поглощения $A(\lambda_1)$ и $A(\lambda_2)$ на таких длинах волн, чтобы выполнялось требование:

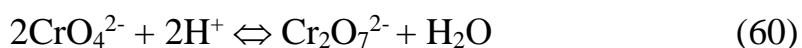
$$\frac{\varepsilon_M(\lambda_1)}{\varepsilon_M(\lambda_2)} \neq \frac{\varepsilon_N(\lambda_1)}{\varepsilon_N(\lambda_2)} \quad (59)$$

Как следует из (59), для анализа необходимо выбирать такие участки спектров, где ход поглощения компонентов анализируемой смеси наиболее различен. При использовании современных вычислительных методов можно одновременно определять даже 5-6 компонентов.

Для повышения точности, как и в методе ААС, широко используют обычный **метод стандартных добавок**. Серия измерений со стандартными добавками позволяет компенсировать многие систематические ошибки измерений.

К числу основных *источников систематических ошибок* измерений в методе спектрофотометрии относятся:

1. Немонохроматичность излучения.
2. Слишком высокая мощность источника излучения.
3. Высокая концентрация анализируемого раствора (обычно при $C > 0,01M$).
4. Межмолекулярные взаимодействия, приводящие к ассоциации молекул, в частности, при образовании водородной связи.
5. Химические взаимодействия в анализируемой пробе, например, процессы, связанные с изменением химического состава в растворе пробы при изменении pH раствора. Такие изменения протекают в системе ($CrO_4^{2-} + Cr_2O_7^{2-}$):



Максимумы поглощения ионами CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ соответствуют сильно различающимся длинам волн λ . При постоянном значении pH увеличение концентрации иона CrO_4^{2-} в растворе, как следует из уравнения (60), приводит к увеличению концентрации иона $Cr_2O_7^{2-}$. Поэтому аналитический сигнал (поглощение) не будет линейной функцией концентрации C . Коэффициенты молярного поглощения

$\varepsilon[\text{CrO}_4^{2-}]$ и $\varepsilon[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ по-разному зависят от λ , следовательно, *систематическое отклонение* от закона Бугера-Ламберта-Бера тоже зависит от длины волны, на которой проводят измерения. Получаем либо систематически заниженные, либо систематически завышенные значения C . Такие отклонения от основного закона светопоглощения – *кажущиеся*, т.е. при корректном учете химических процессов в пробе исследуемого образца систематические отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера можно устранить.

5.1.1. Практические применения спектрофотометрии

Неорганические и комплексные соединения. Растворы неорганических соединений элементов первых периодов Периодической системы, как правило, не поглощают излучение в видимой и УФ-областях спектра. Аквакомплексы катионов этих элементов обычно не имеют полос поглощения в области 180-800 нм. Некоторые анионы, например, Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , SH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- , ClO_4^- имеют широкие полосы поглощения в УФ области. Интенсивные полосы простых анионов галогенов Cl^- , Br^- , I^- (в водных растворах) обусловлены переносом заряда при электронном возбуждении этих анионов.

Переход, при котором электрон переносится с одного атома или группы атомов в молекуле на другой атом или группу, называется электронным *переходом с переносом заряда*. Результат такого перехода – очень интенсивная полоса поглощения с молекулярным коэффициентом поглощения $\varepsilon(\lambda_{\text{max}}) \sim 10^4$ и выше. Обычно эти линии лежат в ультрафиолетовой области. Очень интенсивными полосами характеризуется поглощение анионов ClO_4^- и SO_4^{2-} .

Окраска аквакомплексов катионов тяжелых металлов связана с заполнением d-оболочек. При полностью занятых d-уровнях (например, Zn^{2+} и Cd^{2+}) растворы солей бесцветны. При незанятых d-оболочках,

например, у Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и других переходных элементов, аквакомплексы окрашены. Цвет раствора соединений этих элементов является дополнительным к цвету поглощенного излучения.

Таблица 2. Примерные границы основных цветов спектра.

λ , нм	Спектральный цвет	Дополнительный цвет
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435-480	Синий	Желтый
480-490	Зеленовато-синий*	Оранжевый
490-500	Синевато-зеленый*	Красный
500-560	Зеленый	Пурпурный
560-580	Желтовато-зеленый	Фиолетовый
580-595	Желтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий*
605-730	Красный	Синевато-зеленый*
730-760	Пурпурный	Зеленый

*Голубой.

Положение максимума интенсивности поглощения света $\mathcal{E}(\lambda_{\text{max}})$ характеризует спектральный цвет и является мерой энергии возбуждения, а величина \mathcal{E}_{max} – интенсивность окраски и является мерой вероятности электронного перехода.

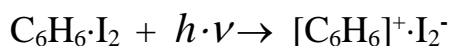
С уменьшением энергии возбуждения λ_{max} смещается в длинноволновую часть спектра. При этом окраска изменяется от жёлтой к оранжевой, красной и.т.д. *Такое изменение цвета называется его углублением или батохромным сдвигом* (от греческого bathos – глубина+chroma-цвет). *Увеличение энергии возбуждения, приводящее к смещению λ_{max} в коротковолновую область и изменение окраски в обратной последовательности, называется повышением цвета или гипсохромным сдвигом* (от греческого hypsos – высота+ chroma-цвет).

Первостепенное значение в процессах поглощения света молекулами органических соединений имеет разность энергий их

граничных молекулярных орбиталей – высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО), так как переход электронов с одной орбитали на другую обычно обуславливает длинноволновую полосу поглощения, лежащую в видимой части спектра и определяющую цвет соединения. Уровни НСМО и ВЗМО зависят от характера электронов, входящих в состав молекулы.

Интенсивную окраску ионов MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ можно объяснить электронным переходом с переносом заряда р-электронов атома кислорода на атом марганца или хрома. Этот процесс приводит к восстановлению металлов в электронно-возбужденном состоянии.

Молекулярный йод также склонен образовывать комплексы с переносом заряда, выступая в качестве акцептора электронов:



Большой интерес представляют спектры поглощения редкоземельных элементов и актинидов. Эти сложные спектры связаны с наличием заполняющихся f-подуровней при занятых более высоких s- и p-подуровнях (**рис. 9**) и имеют дискретную структуру, характерную для спектров атомов.

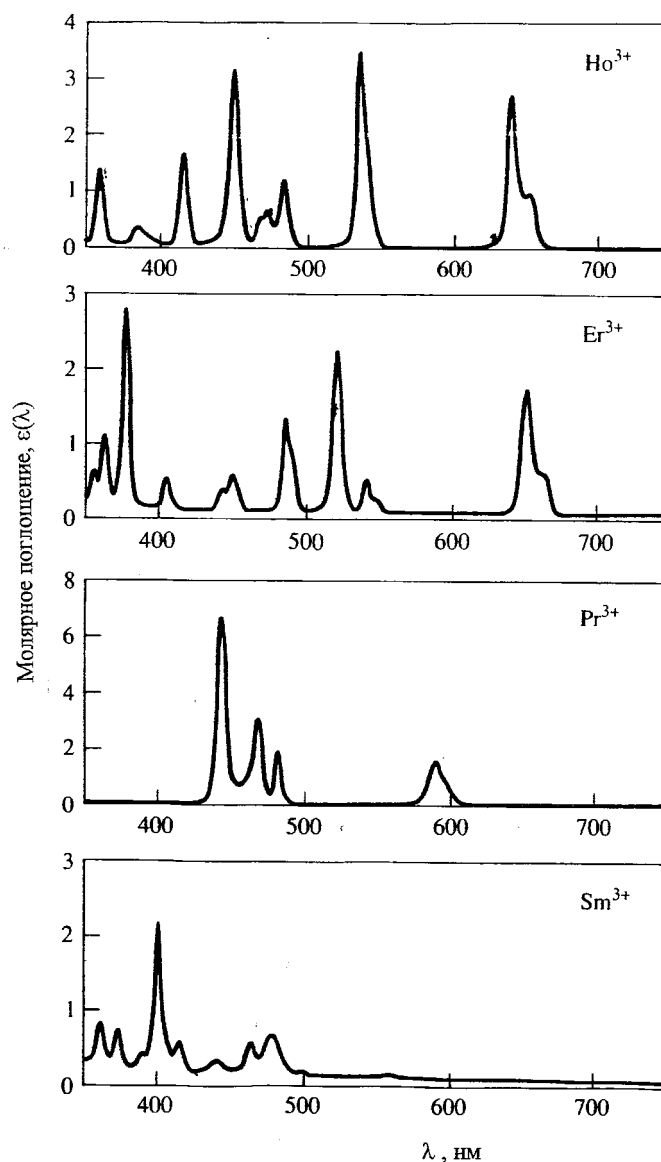


Рисунок 9. Спектры поглощения водных растворов ионов некоторых редкоземельных металлов, Me^{3+} .

Различия в электронной конфигурации катионов этих элементов (обычно Me^{3+}) обуславливают высокую характеристичность спектров растворов их солей. Однако обычно чувствительность спектрофотометрического метода определения весьма мала, т.к. молярный коэффициент поглощения аквакомплексов обычно не выше 10^2 .

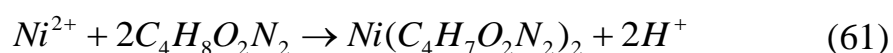
Увеличения чувствительности спектрофотометрического метода можно добиться при использовании реагентов, переводящих

определяемые вещества в соединения, имеющие сильное поглощение в определенном участке измеряемого спектра.

Одной из важнейших реакций такого рода является реакция комплексообразования с органическими или неорганическими реагентами. Комплексные соединения ионов металлов с органическими лигандами обычно растворимы в воде.

Эти комплексные соединения характеризуются весьма высокими значениями коэффициентов молярного поглощения $\varepsilon \sim 10^4$ - 10^5 . Им соответствуют интенсивные полосы поглощения в измеряемом спектре. Важное и неизменное требование, которое предъявляется к таким реакциям, состоит в том, чтобы процесс комплексообразования проходил практически до конца.

Примером одного из таких комплексообразующих органических реагентов, используемых при спектрофотометрическом определении переходных элементов, является диметилглиоксим. Реакция окрашенного в красный цвет комплекса диметилглиоксима $C_4H_8O_2N_2$ с ионами Ni^{2+} :



приводит к образованию хелатного комплекса.

Поскольку стехиометрия реакции (61) образования *хелатного комплекса* (от греческого слова «chele» – клешня) известна, и реакция практически полностью идет до конца, то ее удобно использовать при спектрофотометрическом определении никеля.

К многочисленным неорганическим фотометрическим реагентам относятся: тиоцианаты (SCN^-), которые используют для определения Fe(III), Mo(V), W(V), Nb(V), Co(II) и других ионов; пероксид водорода – его используют для определения Ti(IV), V(III), Nb(V), Ta(V) и других ионов; аммиак – при определении меди.

Ряд аквакомплексов определяемых элементов также окрашены, хотя молекулярные коэффициенты поглощения таких соединений невелики ($\varepsilon \sim 10^2$). К числу таких комплексов относятся гидратные соединения Cu(II), Co(II), Fe(III) и некоторых других переходных металлов.

В ряде случаев изменение степени окисления первоначальной формы определяемого элемента может привести к образованию интенсивно окрашенного соединения. Например: Mn(II)→Mn(VII); Cr(III)→Cr(VI).

Органические соединения. Многочисленные экспериментальные исследования показали, что для определенных рядов органических соединений, имеющих одни и те же структурные фрагменты, наблюдаются полосы поглощения приблизительно в одной и той же области и с близкой интенсивностью.

Эти наблюдения привели к возникновению концепции *хромофорных групп или хромофоров*. К ним относят фрагменты молекулы или группировки атомов *с сохраняющимся электронным спектром*.

Хромофорами, ответственными за поглощение в УФ и видимой области (180÷800 нм), являются разнообразные группы, содержащие изолированные и сопряженные кратные связи, атомы и радикалы с неподелёнными электронными парами, циклические ароматические соединения, а также ряд других соединений.

Достаточно полные сведения о разнообразных хромофорных группах содержатся в справочной литературе по электронной спектроскопии, а также в компьютерных базах данных.

Таблица 3 иллюстрирует области поглощения и коэффициенты молярного поглощения некоторых хромофорных групп органических соединений.

Таблица 3. Абсорбционные характеристики некоторых органических хромофоров.

Хромофор	Пример	Растворитель	λ_{max}, нм	ϵ_{max}, л·моль⁻¹·см⁻¹
Алкены	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	н-гептан	177	13 000
Сопряженные алкены	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	н-гептан	217	21 000
Алкины	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	н-гептан	178	10 000
Карбонил	$\text{RR}'\text{C}=\text{O}$	н-гексан	180	1 000
Карбоксил	$\text{RHC}=\text{O}$	этанол	204	41
Нитроалканы	CH_3NO_2	изооктан	280	22
Нитратоалканы	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	диоксан	270	12
Бензол	C_6H_6	н-гексан	204	7 900
Нафталин	C_{10}H_8	этанол	375	5 560

5.1.2. Спектрофотометрия и фотометрическое титрование

Титрование с применением спектрофотометрического метода позволяет определить точку эквивалентности гораздо точнее, чем обычными методами количественного анализа. Такое титрование предполагает, что одно или более из определяемых веществ или продуктов реакции имеет спектры поглощения, или же титрование проводят в присутствии индикатора, дающего спектр поглощения.

При **фотометрическом титровании** измеряют величину поглощения A как функцию объема добавляемого титранта известной концентрации V_T на определенной длине волны λ :

$$A_{\lambda} = f(V_T) \quad (62)$$

Некоторые примеры кривых фотометрического титрования приведены ниже на **рис. 10**. Конечную точку титрования определяем по излому кривой титрования.

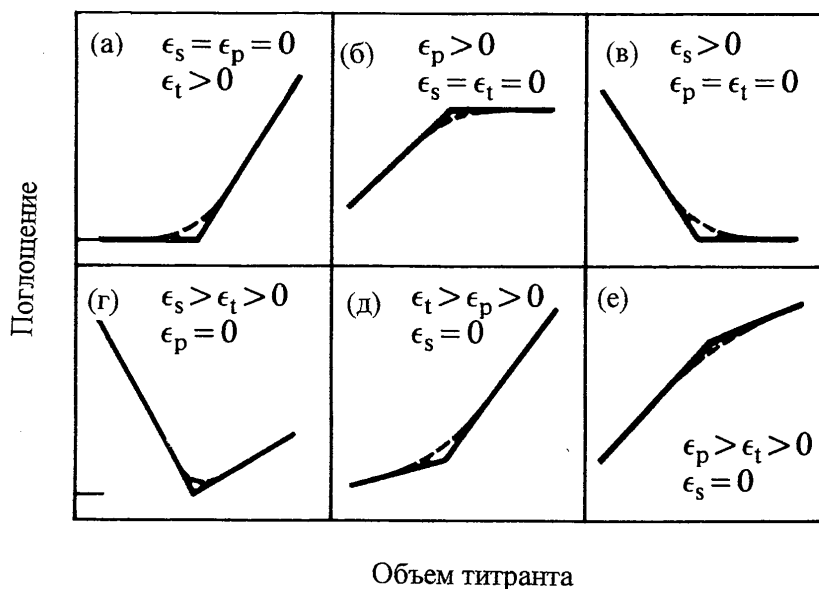


Рисунок 10. Кривые фотометрического титрования; ϵ_s , ϵ_p , ϵ_t — молекулярные коэффициенты поглощения титруемого вещества, продукта реакции и титранта, соответственно.

Зная расход титранта, соответствующий точке излома кривой титрования, вычисляют содержание определяемого вещества по обычным формулам **титриметрического анализа**.

Фотометрическое титрование позволяет работать с растворами меньшей концентрации, чем при обычном титровании. Этим методом с удовлетворительной воспроизводимостью и высокой чувствительностью можно определять малые количества вещества в сильно разбавленных растворах — вплоть до $10^{-5} \div 10^{-6}$ моль/л.

При фотометрическом титровании не обязательно точно определять точку эквивалентности в процессе измерения, что очень удобно, если процесс установления равновесия требует длительного времени. В этом

случае точка эквивалентности может быть получена экстраполяцией смежных областей фотометрических кривых титрования (см. **рис. 10**).

Спектрофотометрическое титрование можно проводить в присутствии некоторого окрашенного вещества в растворе, если это вещество не поглощает в рабочем интервале длин волн, используемых для титрования.

5.2. Молекулярно-абсорбционный анализ в инфракрасной области

Инфракрасные спектры получают и исследуют в принципе теми же методами, что и соответствующие спектры в видимой и ультрафиолетовой области. Метод инфракрасной спектроскопии используется преимущественно для изучения спектров молекул, поскольку именно в ИК-области расположено большинство энергетических переходов между колебательными и вращательными уровнями молекулярных систем.

Наиболее широко применяется метод *абсорбционной инфракрасной спектроскопии*, поскольку для получения ИК-спектра поглощения требуется лишь небольшое количество вещества. Вещество можно исследовать в различных агрегатных состояниях, при различных температурах и давлениях, в растворах и в твердом состоянии. Молекулярно-абсорбционный анализ методом ИК-спектроскопии позволяет исследовать спектры окрашенных и непрозрачных в видимой области веществ.

ИК-спектры поглощения возникают в результате селективного поглощения излучения, когда его частота совпадает с некоторыми частотами собственных колебаний атомов в молекуле или кристаллической решетки в твердом теле. В результате селективного поглощения в *непрерывном спектре* ИК-излучения, прошедшего через вещество, образуются «провалы» – ***полосы поглощения***.

Сколько полос поглощения даст молекула, состоящая из N атомов? Каждый атом при движении в пространстве имеет 3 степени свободы, поэтому N атомов будут иметь $3N$ степеней свободы. Некоторые комбинации этих индивидуальных степеней свободы соответствуют поступательному движению молекулы как целого, что соответствует 3-м степеням свободы. «Нелинейная» молекула имеет еще три комбинации координат, которые соответствуют вращению молекулы вокруг ее главных осей, что дает еще 3 степени свободы. Для «линейной» молекулы (все атомы расположены вдоль одной линии) главных осей только 2.

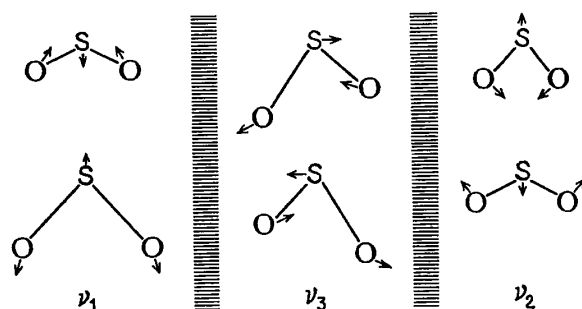
Таким образом, общее число колебаний, которое соответствует внутренним степеням свободы нелинейной молекулы (внутримолекулярным колебаниям ядер), равно:

$N_v = 3N - 3$ [вращение] – 3 [поступательное движение] = $3N - 6$. Для линейной молекулы получаем:

$N_v = 3 \cdot N - 2$ [вращение] – 3 [поступательное движение] = $3N - 5$. В общем случае, это правило записывают так:

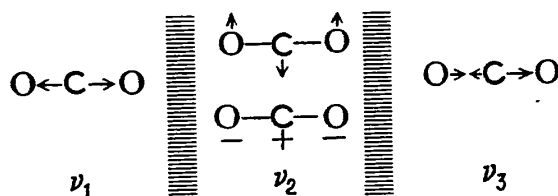
$$N_v = 3N - 6(5) \quad (63)$$

помещая в скобках число 5, соответствующее линейной молекуле. Таким образом, в молекуле осуществляется $3 \cdot N - 6(5)$ независимых колебаний. Эти колебания приводят к изменению длин связей в молекуле и (или) валентных углов между связями и их называют нормальными колебаниями. Рис. 11 иллюстрирует нормальные колебания молекул SO_2 (нелинейная молекула) и CO_2 (линейная молекула).



Три основных колебания диоксида серы. (Величины амплитуд для наглядности преувеличены.)

а



Основные колебания диоксида углерода.

б

Рисунок 11. Колебания молекул диоксида серы, SO_2 и диоксида углерода, CO_2 . ν_1 и ν_3 симметричные и антисимметричные валентные колебания соответственно, ν_2 - деформационные колебания.

Нормальные колебания представляют независимые, повторяющиеся движения молекулы. Положение центра масс молекулы и ее угловой момент не меняются при нормальных колебаниях. Каждое из таких колебаний характеризуется своей частотой, или волновым числом $\bar{\nu}$, которое в ИК-спектроскопии принято выражать в см^{-1} .

Некоторые из нормальных колебаний могут иметь одну и ту же частоту, например, вследствие высокой симметрии молекулы. Такие колебания называются *вырожденными*, и в ИК-спектре поглощения им будет соответствовать одна полоса.

Например, в молекуле CH_4 или $\text{C}(\text{Hal})_4$ (где Hal = F, Cl, Br, I), имеющей тетраэдрическое расположение атомов **H** или **Hal** с атомом углерода в центре тетраэдра, $3N-6 = 3 \cdot 5 - 6 = 9$ нормальных колебаний. Из них одно колебание имеет степень вырождения 2 (дважды вырожденное колебание) и два колебания имеют *степень вырождения* 3 (трижды вырожденное колебание). Таким образом, число колебаний, имеющих различные частоты, можно легко вычислить:

$$9-1 \text{ [дважды вырождено]} - 2 \cdot 2 \text{ [два трижды вырожденных колебания]} = 4.$$

Однако не все возможные колебания будут проявляться в ИК-спектре, поскольку взаимодействие электромагнитного излучения в ИК-диапазоне с молекулой, приводящее к поглощению излучения, является неупругим процессом. При взаимодействии ИК-излучения с молекулой *осциллирующая электрическая компонента поля взаимодействует с осциллирующим при колебаниях дипольным моментом молекулы.*

Дипольный момент молекулы $\vec{\mu}$ обусловлен несимметричным распределением заряда в молекуле. Он равен произведению величины заряда q на вектор \vec{R} от положительного до отрицательного заряда в молекуле:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{R} \quad (64)$$

В молекулярном масштабе заряды находятся на расстоянии порядка $0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$. Минимальный заряд – заряд электрона, равный $\approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$. Поэтому примерная величина дипольного момента $\mu \sim 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. Внесистемная единица дипольного момента – **Дебай**: $1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ (П. Дебай, 1884÷1966).

Очевидно, равен нулю дипольный момент симметричных двухатомных молекул, таких как H_2 , Hal_2 , N_2 , O_2 , и симметричных молекул типа CO_2 , CH_4 , $\text{C}(\text{Hal})_4$, SF_6 , UF_6 . Для двухатомных молекул, состоящих из различных атомов, $\mu \neq 0$. Если при колебаниях молекулы

ее дипольный момент остается неизменным, то молекула не будет поглощать энергию ИК-излучения.

Вводя обозначение для координаты нормального колебания Q_i [$i=1, 2, \dots, 3 \cdot N - 6(5)$], мы получим условие, при котором данное колебание проявляется в ИК-спектре:

$$\frac{d\mu}{dQ_i} \neq 0 \quad (65)$$

Следовательно, колебания двухатомных гомоядерных молекул не должны приводить к поглощению ИК-излучения; симметричное колебание ν_1 в молекуле CO_2 (см. **рис. 11**) также не дает поглощения в ИК-спектре. То же относится и к симметричному растяжению–сжатию связей в молекулах CH_4 и C(Hal)_4 , SF_6 , UF_6 и т.п.

Примерами колебаний, которые приводят к изменению направления вектора дипольного момента, являются деформационное колебание ν_2 молекулы CO_2 , антисимметричное колебание ν_3 молекулы CO_2 и все нормальные колебания молекулы SO_2 (на **рис. 8.11**).

Колебательные спектры являются уникальной физической характеристикой вещества, поскольку они обладают высокой характеристичностью. Поэтому ИК-спектры широко используют для идентификации химических соединений и примесей в индивидуальных соединениях, для исследования механизмов химических реакций.

Каждому индивидуальному соединению соответствует свой спектр, и нет двух таких веществ, которые имели бы идентичные ИК-спектры. Более того, даже очень мало отличающиеся друг от друга по своим свойствам изомеры имеют различающиеся спектры. Поэтому оптический спектр сравнивают с дактилоскопическим отпечатком.

Объяснение чрезвычайно высокой характеристичности ИК-спектров можно получить на основе *модели молекулярных колебаний*. В основе этой модели лежит понятие о потенциальной функции

взаимодействия ядер молекулы в эффективном поле, создаваемом электронной подсистемой. Такое приближение возможно потому, что (как уже отмечалось ранее) энергия электронного движения существенно больше энергии колебательного движения ядер в молекуле.

Качественно легко представить вид потенциальной функции для простейшего случая двухатомной молекулы. Действительно, при сильном сближении одноименно заряженные ядра атомов, образующих молекулу, будут сильно отталкиваться, соответственно, их потенциальная энергия $U(r)$ будет возрастать (r – межъядерное расстояние).

При сильном удалении ядер друг от друга молекула распадается на атомы – диссоциирует, и при значительном удалении друг от друга разделяющиеся атомы перестают «чувствовать» друг друга, а их энергия остается неизменной, равной энергии диссоциации молекулы.

В своем «нормальном» состоянии ядра атомов совершают колебания относительно некоторого положения равновесия, которое принято называть равновесным межъядерным расстоянием r_e .

Примерный вид потенциальной энергии двухатомной молекулы и положения колебательных уровней показаны ниже на **рис. 12**.

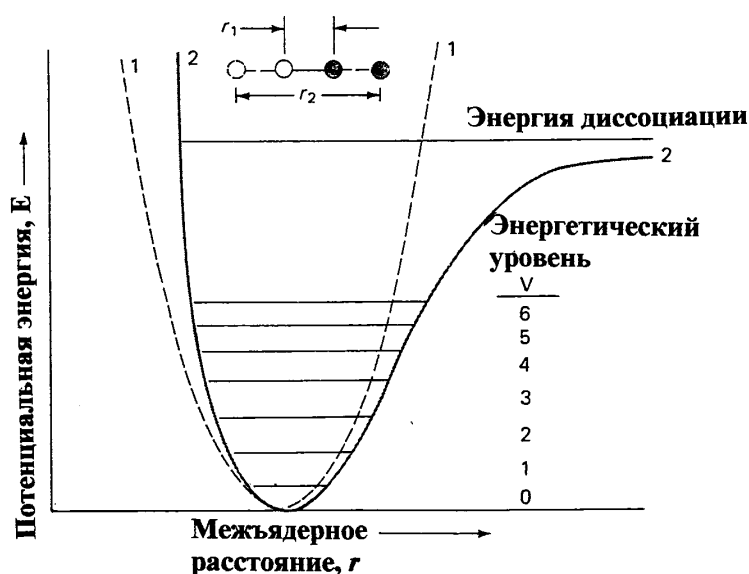


Рисунок 12. Потенциальная энергия двухатомной молекулы $U(r)$. r – межъядерное расстояние. Пунктирная линия соответствует аппроксимации $U(r)$ параболой. $V = 0, 1, \dots, 6$ – номер колебательного уровня.

Зависимость потенциальной энергии от расстояния можно представить в виде:

$$U(r) = D_e \cdot [1 - \exp\{-a_M(r - r_e)\}]^2 \quad (66)$$

Эта кривая широко используется при описании спектров двухатомных молекул и носит имя предложившего ее исследователя – *функция Морзе* (Ф.М. Морзе, 1903÷1986). В уравнении (66) D_e – энергия диссоциации, a_M – константа, обычно называемая константой Морзе. Для многих молекул величина $a_M \sim (1,5 \div 2,5) \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$.

Потенциальная функция однозначно определяет спектр молекулы. Вследствие того, что потенциальная функция является уникальной характеристикой данной молекулы, такой же уникальной характеристикой является и ее спектр.

Относительное отклонение ядер атомов от положения равновесия, как видно из **рис. 12**, увеличивается при возрастании энергии колебательного уровня молекулы, например, из-за роста температуры. Количественно это описывает распределение Больцмана (формулы 23 и 24).

Используя формулу (24), можно рассчитать долю n_1/n_0 возбужденных колебательных состояний молекулы (относительную заселённость). При волновых числах в диапазоне $\bar{\nu} \leq 100\text{см}^{-1}$ доля возбужденных колебательных состояний молекулы (относительная заселённость) уже при комнатной температуре ($T \sim 300\text{K}$) отнюдь не мала: $n_1/n_0 = 0,62$. Обычная область валентных колебаний различных молекул соответствует диапазону волновых чисел $\bar{\nu} \sim 700 \div 1900\text{см}^{-1}$, поэтому при комнатной температуре подавляющая часть молекул находится в самом низком – основном колебательном состоянии. В таком состоянии весьма мало среднее отклонение ядер от положения равновесия r_e :

$$\Delta \bar{r} = \bar{r} - r_e \approx 0,05 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Если учесть, что $a_M \sim (1,5 \div 2,5) \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$, то величина произведения $a_M \cdot \Delta \bar{r} \sim 0,05 \cdot 2,0 = 0,1$. С учетом малости этого параметра можно разложить в ряд экспоненту $\exp\{-a_M(r - r_e)\}$ в формуле (66) и взять два первых члена:

$$\exp\{-a_M(r - r_e)\} \approx 1 - a_M(r - r_e).$$

В этом приближении функция Морзе – просто парабола:

$$\begin{aligned} U(r) &= D_e [1 - \exp\{-a_M(r - r_e)\}]^2 \approx D_e [1 - \{1 - a_M(r - r_e)\}]^2 = \\ &= D_e [a_M(r - r_e)]^2 \end{aligned} \quad (67)$$

Обычно вместо двух постоянных D_e, a_M используют их произведение $K_e = 2D_e \cdot a_M^2$ и потенциальную функцию в виде:

$$U(r) \approx \frac{1}{2} K_e \cdot (r - r_e)^2 = \frac{1}{2} \cdot K_e (\Delta r)^2 \quad (68)$$

Отклонения ядер от положения равновесия в простом параболическом приближении потенциальной функции – парабола (68) – происходили бы симметрично относительно положения равновесия r_e . Такие колебания называют *гармоническими*. Но *реальные колебания* более точно описываются кривой Морзе (66) и *происходят асимметрично* относительно положения r_e .

Степень асимметрии реальных колебаний определяется постоянной Морзе a_M . Такие колебания принято называть *ангармоническими*, а постоянную Морзе a_M называют *постоянной ангармоничности*. Она определяет уменьшение энергии колебательного перехода при увеличении номера колебательного уровня (**рис. 12**). В спектре этому будет соответствовать «сгущение» полос перехода.

Для гармонического осциллятора с потенциальной функцией вида (68) колебательные уровни расположены *эквидистантно* – равноудалены друг относительно друга. Частота перехода, следовательно, не изменяется с изменением номера уровня. Она определяется массами m_A и m_B колеблющихся ядер атомов в молекуле **AB** и постоянной $K_e = 2D_e a_M^2$ в (68). Эту постоянную K_e , определяющую кривизну графика потенциальной функции и меру взаимодействия атомов **A** и **B** молекулы **AB**, называют по аналогии с механической моделью *упругой постоянной*, поскольку потенциальная энергия сжатой пружины также представима в виде формулы (68).

Если мы обозначим через **m** так называемую «приведенную массу» двухатомной системы:

$$m = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (69)$$

то частоту колебаний ν можно определить из формулы:

$$\boxed{\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{K_e}{m}}} \quad (70)$$

Пример. Вычислить частоту колебаний (волновое число) молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ с упругой постоянной $K_e = 1,902 \cdot 10^3 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$.

Решение. Определим приведенную массу m молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, состоящей из двух изотопов $m[\text{C}] = 12 [\text{г/моль}]$ и $m(\text{O}) = 16 [\text{г/моль}]$:

$$m = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} \approx 6,857 [\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}] \approx \frac{6,857 [\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}]}{6,022 \cdot 10^{23} [\text{атом} \cdot \text{моль}^{-1}]} \approx 1,139 \cdot 10^{-23} [\text{г} \cdot \text{атом}^{-1}].$$

Волновое число:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \cdot \sqrt{\frac{K_e}{m}} \approx \frac{1}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10}} \cdot \sqrt{\frac{1,902 \cdot 10^3}{1,139 \cdot 10^{-26}}} \approx 2168 [\text{см}^{-1}]$$

В молекулах органических соединений колебание $>\text{C}=\text{O}$ группы обычно лежит в области от 1500 до 1900 см^{-1} .

Как видно из формулы (70), частоты колебаний для изотопов с различными массами атомов в своем составе будут различаться.

Отношение частот:

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \left(\frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{K_e}{m_1}} \right) / \left(\frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{K_e}{m_2}} \right) = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}} \quad (71)$$

$$\nu_1 \cdot \sqrt{m_1} = \nu_2 \cdot \sqrt{m_2} \quad (72)$$

Для водорода **H** и дейтерия **D**: $\frac{\nu_H}{\nu_D} = \sqrt{\frac{2/N_A}{1/N_A}} = \sqrt{2} \approx 1,41.$

Таким образом, меняя изотопный состав в различных группах молекулы, можно получить дополнительную аналитическую информацию об исследуемом соединении по величине изменения положения соответствующей полосы поглощения в ИК-спектре. Этот прием, называемый *изотопозамещением*, широко применяют в анализе ИК-спектров.

Часто как «область отпечатков пальцев» выделяют *частоты поглощения в ИК-спектре от 100 см^{-1} до 1500 см^{-1}* . В этой области картина спектра наиболее чувствительна к малейшим изменениям в структуре индивидуальной молекулы и вещества в различных агрегатных состояниях.

5.2.1. Фурье-спектроскопия в ИК-области

Фурье спектроскопия исследует спектры в ИК-, субмиллиметровом и других диапазонах длин волн. Спектр вычисляют путём *Фурье-анализа интерферограммы*, получаемой с помощью интерферометра Майкельсона (А.А. Майкельсон, 1852-1931; изобретен Майкельсоном в 1880 году). Сложность получения спектра перекрывается преимуществами Фурье-спектроскопии над другими спектральными методами, среди которых уменьшение времени регистрации спектра, улучшение отношения сигнал/шум, более высокое разрешение.

Для регистрации спектров используется *Фурье-спектрометр* - спектральный прибор, в котором искомый спектр получают в два приёма: сначала регистрируется интерферограмма исследуемого излучения, а затем через её *Фурье-преобразование* вычисляют искомый спектр. Интерферограмма зависит от оптической разности хода двух лучей и представляет собой *Фурье-образ спектра, т. е. функции распределения энергии излучения по частотам*. Основная часть Фурье-спектрометра (см. рис. 13) - интерферометр Майкельсона.

Интерферометр содержит два взаимно перпендикулярных зеркала - неподвижное (1) и подвижное (2) и полупрозрачную светоделительную пластину (3), расположенную в месте пересечения падающих пучков излучения и пучков, отраженных от обоих зеркал. Пучок излучения от источника (4), попадая на пластину (3), разделяется на два пучка. Один из них направляется на неподвижное зеркало (1), второй - на подвижное зеркало (2); затем оба пучка, отразившись от зеркал, выходят через светоделитель из интерферометра в одном и том же направлении. Далее излучение фокусируется на образце (5) и поступает на детектор излучения (6). Два пучка отличаются друг от друга оптической разностью хода, величина которой меняется в зависимости от положения подвижного зеркала. В результате интерференции пучков интенсивность результирующего потока $I(x)$ периодически меняется (модулируется). Частота модуляции зависит от частоты падающего излучения ν и смещения подвижного зеркала x . В результирующей интерферограмме выделяется так называемая точка нулевой разности хода, или точка белого света. В этой точке для всех частот наблюдается максимум; от нее ведут отсчет смещения подвижного зеркала. Для градуировки перемещений последнего часто используют интерферограмму монохроматического излучения от лазера (обычно He – Ne лазера), введенного в Фурье-спектрометр.

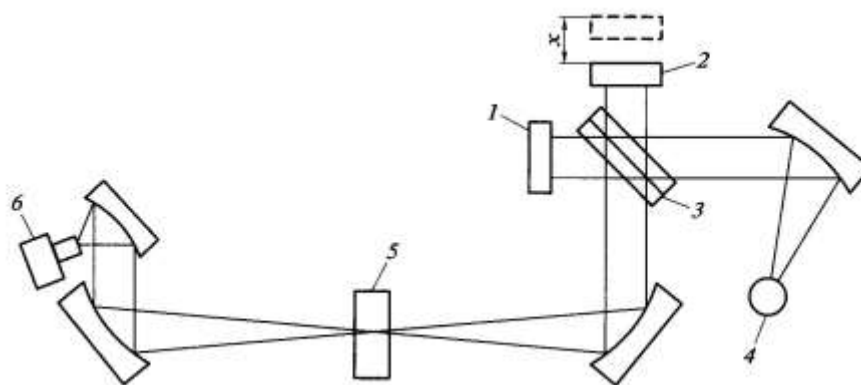


Рисунок 13. Оптическая схема Фурье-спектрометра: 1 - неподвижное зеркало интерферометра; 2 - подвижное зеркало; 3 - светоделительная пластина; 4 - источник излучения; 5 - исследуемый образец; 6 - детектор излучения.

При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. После проведения Фурье-преобразования в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца. *Преобразование Фурье* (Жан Батист Фурье, 1768-1830) переводит интенсивность результирующего потока, $I(x)$ в интенсивность сигнала, $I(\nu)$:

$$I(\nu) = \int I(x) \cos(2\pi x \nu) dx. \quad (73)$$

Преобразование осуществляют на компьютере, управляющем спектрометром.

Быстрое развитие и широкое применение Фурье-спектроскопии обусловлены рядом преимуществ Фурье-спектрометра по сравнению с дисперсионными приборами. Так называемый выигрыш Фелжета, или мультиплекс-фактор, связан с тем, что любая точка интерферограммы содержит информацию обо всей исследуемой спектральной области. На детектор в каждый момент поступают сигналы, соответствующие всем частотам. За одно сканирование в течение времени t_1 , регистрируется спектр с таким же отношением сигнал/шум, $(S/N)_{t_1}$, как и для дисперсионного спектрометра за время t_2 , на несколько порядков большее, чем t_1 . Если для получения спектра на Фурье-спектрометре затратить время t_2 , то отношение сигнал/шум возрастает во много раз в соответствии с уравнением:

$$(S/N)_{t_2}/(S/N)_{t_1} = (t_2/t_1)^{1/2}. \quad (74)$$

Другое важное преимущество Фурье-спектрометра - выигрыш Жакино, или геометрический фактор, который определяется

отсутствием диафрагм, задерживающих в дисперсионных спектрометрах до 99,9% излучения, что дает значительный выигрыш в светосиле (\sim в 100-200 раз). Это позволяет уменьшить время регистрации спектров и отношение сигнал/шум, а также повысить разрешение и уменьшить габариты прибора. Вследствие того, что интерферометр модулирует каждую частоту излучения различным образом, отсутствует влияние рассеянного излучения. Это обеспечивает высокую точность измерений даже высокой оптической плотности. Любое излучение, исходящее из образца, не модулируется и не детектируется, так что в спектре отсутствуют ложные сигналы. Наличие сопряжённого компьютера позволяет, кроме вычисления спектра производить и другие операции по обработке полученных экспериментальных данных, а также осуществлять управление и контроль за работой самого прибора. Имеются Фурье-спектрометры для получения спектров в различных областях - от нескольких см^{-1} до десятков тысяч см^{-1} , в том числе спектров комбинационного рассеяния. На ИК Фурье-спектрометрах достигнуто разрешение до $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Точность определения волнового числа до 10^{-4} см^{-1} . Созданы приборы для видимой и УФ областей, на которых получают, в частности, эмиссионные спектры ряда элементов (U, Np, Pd, Ho и др.) с воспроизводимостью волновых чисел $n \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ при отношениях $(S/N) > 10^3$. Чувствительность аналитических определений на Фурье-спектрометре обычно в 100-1000 раз выше, производительность в сотни раз больше, погрешности измерений на порядок меньше, чем в случае использования дисперсионных приборов. Пределы обнаружения ряда веществ достигают долей нг, а использование микроскопа позволяет анализировать включения в образцах размерами $10 \times 10 \text{ мкм}^2$. С помощью Фурье-спектроскопии можно изучать кинетику реакций, протекающих за время $\sim 1 \text{ мс}$.

Наибольшее применение Фурье-спектроскопия нашла в тех исследованиях, где обычные методы малоэффективны или совсем неприменимы. С помощью Фурье-спектроскопии были получены спектры планет в ближней ИК-области в течение нескольких часов. В последние годы Фурье-спектроскопия позволила получать не только спектры поглощения и люминесценции, но и спектры комбинационного рассеяния света, возбуждаемые в ближней ИК области спектра. Фурье-спектроскопия широко применяется в химии, физике, биологии, в современных технологиях и для контроля окружающей среды.

5.2.2. Качественный анализ по ИК-спектрам

Идентификацию неизвестного соединения по ИК-спектрам, если такое соединение уже было получено ранее, можно осуществить, сравнивая его спектр с *эталонным спектром*. Для этого создаются обширные картотеки спектров, компьютерные банки данных. Чрезвычайно важно при сравнении спектров – обеспечить *стандартность условий регистрации спектров*. Как для эталонных спектров, которые могут иметь разный класс точности, так и для любых других спектров нужно обязательно указать марку спектрометра, условия регистрации спектра, способ подготовки пробы и другие важные параметры: степень чистоты, растворитель, агрегатное состояние, температура измерения.

В настоящее время известно более 10 миллионов химических соединений и единой библиотеки для всех соединений нет. На практике создаются *информационно-поисковые системы* для различных областей химии, например, элементоорганические соединения, геохимия, биохимия и т.п.

Идентификация вещества по ИК-спектру является полностью достоверной только *при точном совпадении* со спектром эталона по частоте, форме и относительной интенсивности всех полос, т.е. *всей*

спектральной кривой. Наличие в спектре идентифицируемого вещества большего числа полос по сравнению со спектром эталона может быть вызвано как различием веществ, спектры которых сравниваются, так и загрязнениями, примесями, зависящими от «истории» получения вещества и его очистки. **Отсутствие** же каких-либо полос в спектре, сравниваемом с эталонным, **однозначно указывает – соединения не идентичны.**

Кроме того, следует иметь в виду, что спектры, снятые на различных спектральных приборах или при разных условиях регистрации, могут существенно различаться. ИК-спектры зависят от температуры, концентрации анализируемого вещества, растворителя и, в особенности, от агрегатного состояния исследуемого вещества.

Одной из наиболее сложных задач анализа методом ИК-спектроскопии поглощения является идентификация неизвестных и ранее неизученных веществ. В то же время, это одна из наиболее актуальных задач, поскольку в настоящее время *синтезируется ежегодно ~100 000 новых веществ*, каждое из которых требует идентификации.

Первый качественный анализ можно сделать на основании так называемых *карт Колтуна* (N.B. Colthup), предложенных в 1950 г. В этих картах указаны спектральные области появления многих *характеристических частот* и возможные источники их появления.

Характеристическими называют одинаковые или мало отличающиеся друг от друга частоты колебаний определенных групп атомов в различных молекулах. Они соответствуют определенным типам химических связей: **C-H, C-C, C=C, C≡C, C≡N, C=O** и т.п.

Несмотря на то, что при нормальном колебании в динамическом процессе участвуют все атомы молекулы, приближенно можно выделить различные группы или участки молекулы, движения в которых можно отделить друг от друга. Устойчивость характеристических частот

связана с сохранением динамических свойств одинаковых групп атомов в разных молекулах. Интенсивности спектральных линий, соответствующих характеристическим частотам одинаковых групп в различных молекулах, часто имеют довольно близкие значения.

Примеры некоторых характеристических частот поглощения в ИК-спектрах приведены в **таблице 4**.

Таблица 4. Примеры характеристических частот колебаний.

Группы атомов	Тип колебания	Частота, см ⁻¹
C-H	Валентные	2850 – 2960
C-H	Деформационные	1340 – 1465
C-C	Деформационные и валентные	700 – 1250
C=C	Валентные	1620 – 1680
C≡C	- · -	2100 – 2260
O-H	- · -	3590 – 3650
C-Cl	- · -	600 – 800
C-Br	- · -	500 – 600
C-I	- · -	500
CO ₃ ²⁻	- · -	1410 – 1450
NO ₃ ⁻	- · -	1350 – 1420
SO ₄ ²⁻	- · -	1080 – 1130

Следует еще раз подчеркнуть, что выделение характеристических частот является приближенным. Часто колебания различных групп молекулы перекрываются и, таким образом, данное приближение не выполняется. В таком случае нужны дополнительные расчеты молекулярных колебаний на основе предполагаемой модели молекулы и использование других физико-химических методов анализа, дающих дополнительную информацию для идентификации анализируемого вещества.

Не менее важна *задача идентификации неизвестных примесей и загрязнений* как в продукции различных производств химической, пищевой, медицинской промышленности, так и окружающей среды. Часто использование только одного метода ИК-спектроскопии не

позволяет однозначно идентифицировать неизвестное соединение. В этом случае существенно более эффективно комплексное исследование одного и того же соединения различными физико-химическими методами.

Для такого комплексного анализа в настоящее время разработано новое направление, которое называется *методом искусственного интеллекта* в аналитической спектроскопии. При таком подходе используют методы математической логики, теории графов, теории распознавания образов и вычислительная техника для моделирования способа рассуждения специалиста при идентификации вещества *на основе корреляции “состав – структура – спектр”*.

Методы ИК-спектроскопии весьма эффективны для качественного анализа смесей или частично известного состава, или полностью неизвестного состава. Например, если известен основной компонент и нужно определить примеси, то можно использовать двухлучевой ИК-спектрометр, поместив в канал сравнения кювету с изменяемой толщиной и известным компонентом. Регулируя толщину слоя, можно скомпенсировать поглощение этого компонента в образце. При наличии в смеси нескольких известных или предполагаемых компонентов можно использовать разностный метод, вычитая из спектра смеси спектры известных компонентов.

Количественный анализ ИК-спектров затруднителен вследствие неточности определения абсолютной интенсивности линий, определяющих характеристическое поглощение аналита, а также тем, что соответствующие линии достаточно узки.

Одно из важнейших применений метода – анализ примесей вредных газов в атмосфере. Основные газы атмосферы O_2 и N_2 не дают ИК-спектров, поэтому возможен дистанционный анализ загрязнений воздуха такими газами, как SO_2 , CO или парами ядовитых веществ, например, CH_3-OH , $CH_3-(C=O)-CH_3$, $CH_3-(C=O)-CH_2-CH_3$, $CHCl_3$ и

других с характеристическими частотами в ИК-спектре. Эти примеси можно определить с высокой степенью точности даже при относительно малых концентрациях.

Поскольку величины молярных коэффициентов поглощения ИК-излучения сравнительно невелики ($\varepsilon \leq 10^3$), пределы обнаружения составляют $10 \div 10^{-10}\%$ масс. при стандартном отклонении $S_r \sim 0,05 \div 0,20$. Из-за этого точность количественного определения соединений методом ИК-спектроскопии невелика. Поэтому в аналитической химии метод ИК-спектроскопии применяют преимущественно с целью идентификации соединений.

5.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния

В основе спектроскопии комбинационного рассеяния – КР-спектроскопии лежит явление неупругого рассеяния: квант света, падающий на образец, несколько изменяет свою энергию, а следовательно, и частоту; это небольшое изменение связано с исследуемыми уровнями энергии. Поскольку этот процесс нерезонансный, он обычно проявляется очень слабо.

Комбинационное рассеяние света впервые было теоретически предсказано А. Смекалом в 1923 году. Экспериментально эффект комбинационного рассеяния света был открыт в 1928 Л.И. Мандельштамом и Г.С. Ландсбергом (СССР) для кристаллов и независимо от них Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном (Индия) для жидкостей.

Процесс КР можно описать следующим образом. При облучении образца монохроматическим светом, например от мощной ртутной лампы, наблюдается слабое рассеяние падающего излучения. Рассеяние обусловлено частицами пыли или неоднородностями среды (*Тиндалевское рассеяние*) и в меньшей степени – поляризуемостью среды (*Рэлеевское рассеяние*). Как в том, так и в другом случае

рассеянное излучение имеет ту же частоту, что и падающее. Однако, помимо этих процессов, имеет место ещё и *третий вид рассеяния – с частотами, отличающимися от частоты источника.*

5.3.1. Рэлеевское рассеяние

В классической модели принимается, что вещество содержит заряды, которые могут быть разделены, но удерживаются вместе некоторыми силами, действующими наряду с чистым кулоновским притяжением, природа которых не уточняется. Появление волны электромагнитного излучения на границе с веществом вызывает осциллирующее разделение этих зарядов, *то есть появляется осциллирующий электрический диполь, который излучает на частоте осцилляции; это излучение есть, вообще говоря, рассеяние.* Рассеяние далеко отстоящими друг от друга частицами, имеющими гораздо меньшие размеры, чем длина волны излучения (как это имеет место в случае видимого света и разреженного газа) называют единичным рассеянием. Его критерием служит то, что рассеяние на одной частице не зависит от рассеяния на другой. В этом случае большая часть излучения проходит прямо через образец, а небольшая его часть рассеивается под другим направлением. Будем считать, что частица обладает *поляризуемостью* α , связывающей напряжённость приложенного поля \mathbf{E} с наведённым дипольным моментом μ , согласно уравнению:

$$\mu = \alpha \mathbf{E} = \alpha A \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (75)$$

где $\mathbf{E} = A \cos(2\pi\nu_0 t)$ – напряжённость приложенного поля; A – амплитуда, ν_0 – частота и t время.

В общем случае поляризуемость зависит от частоты поля ν_0 ; поэтому не следует ожидать, что для электромагнитного излучения и для статического поля она будет одинаковой. Диполь излучает согласно

классическим законам. Если исходное излучение поляризовано, то и рассеяние может быть также поляризовано, поскольку частицы изотропны, и направление μ и \mathbf{E} совпадают. Это и есть *Рэлеевское рассеяние*, его интенсивность пропорциональна среднеквадратичному значению μ .

5.3.2. Комбинационное рассеяние

Облучаемая светом частица сама может испытывать некоторые периодические изменения (например, за счёт теплового возбуждения), природа которых иная, чем в случае индуцированной осцилляции зарядов, о которой говорилось в предыдущем разделе. Рассмотрим, например, колебание двухатомной молекулы, которое происходит с частотой ν . Ясно, что колебание будет влиять на поляризуемость, которая в приближении гармонического осциллятора будет равна:

$$\alpha(t) = \alpha[1 + b \cos(2\pi\nu t)], \quad (76)$$

где b – величина, пропорциональная изменению поляризуемости молекулы при изменении межъядерного расстояния r , связанного с колебанием двухатомной молекулы:

$$b \propto d\alpha/dr,$$

и определяющая интенсивность рассеяния.

Тогда, используя формулу (75) получим:

$$\mu = \alpha A \cos(2\pi\nu_0 t) + \alpha A b \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu t) \quad (77)$$

Используя известное тригонометрическое тождество:

$$\cos X \cos Y = 1/2 [\cos(X + Y) + \cos(X - Y)]$$

Второе слагаемое в правой части уравнения (77) можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \alpha A b \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu t) = \\ (1/2)\alpha A b \{ \cos [2\pi(\nu + \nu_0)t] + \cos [2\pi(\nu - \nu_0)t] \} \end{aligned} \quad (78)$$

Именно эти две частоты (биения) : $(\nu + \nu_0)$ и $(\nu - \nu_0)$, хотя и слабо, но проявляются в рассеянном излучении. В этом и состоит явление комбинационного рассеяния.

Если осветить жидкий хлор светом ртутной лампы с длиной волны 546.1 нм и анализировать рассеянный свет с помощью спектрографа, то можно обнаружить в спектре три линии с длинами волн 530.0, 546.1 и 563.2 нм соответственно. Интенсивности этих линий относятся примерно как 1:1000:2, то есть *излучение с длинноволновой стороны от линии источника излучения интенсивнее, чем с коротковолновой относительно линии Рэлеевского рассеяния*. Если перевести значения длин волн в волновые числа (см. уравнение 6), то оказывается, что две слабые линии КР симметрично отстоят от линии Рэлеевского рассеяния (линии источника) на расстояния $+556$ и -556 см^{-1} соответственно, то есть на величину частоты колебания молекулы хлора. Заметим, что в отличие от спектров КР, колебания молекулы хлора не проявляются в ИК спектре. Таким образом, мы видим, что правила отбора в ИК-спектроскопии (см. уравнение 65) отличаются для КР-спектров.

Колебания многоатомных молекул в общем случае также приводят к комбинационному рассеянию; при этом, если молекула обладает некоторой симметрией, то действуют правила отбора. Для того, чтобы колебание проявлялось в спектре КР, необходимо выполнение условия:

$$d\alpha/dQ_i \neq 0 \quad (79)$$

для данного нормального колебания, описываемого координатой Q_i . Сопоставляя условие проявления данного колебания в ИК-спектре (уравнение 65) и условие (79) можно сделать вывод, что информация, которую даёт ИК-спектроскопия и информация, которую можно извлечь из КР-спектров дополняют друг друга при анализе данного вещества. *Таким образом, ИК и КР спектроскопия являются дополнительными (комплиментарными) методами.* Другие явления, относящиеся к комбинационному рассеянию, в частности вращательное

и электронное КР, легче понять, исходя из квантово-механических представлений.

Квантование различным образом сказывается на картине рассеяния. При единичном Рэлеевском рассеянии рассматриваются случайные соударения фотонов с частицами вещества. За соударением следует рассеяние фотона как целого; направление и поляризация этого фотона в среднем задаются классическим распределением. С помощью квантово-механического подхода можно глубже понять поляризуемость частицы. Примем, что частицы состоят из атомов. Так как электроны гораздо легче ядер, можно заключить, что поляризуемость обусловлена деформацией электронной оболочки. Используя язык квантовой механики, возможно описать такие деформации, как возмущения электронной волновой функции добавкой всех других возможных электронных волновых функций системы.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия, Raman Spectroscopy) - раздел оптической спектроскопии, изучающий взаимодействие монохроматического излучения с веществом, сопровождающееся изменением энергии рассеянного излучения по сравнению с энергией падающего на объект (возбуждающего) излучения.

Как уже отмечалось, *комбинационное рассеяние обусловлено неупругими столкновениями фотонов с молекулами (или ионами), в ходе которых они обмениваются энергией*. По изменению энергии фотона можно судить об изменении энергии молекулы, т.е. о переходе ее на новый энергетический уровень. Схематически эти переходы показаны на **рис. 14**. Молекула, находящаяся в невозбужденном состоянии с энергией E_0 , под действием кванта с энергией $h\nu_0$ (h -постоянная Планка, ν_0 -частота падающего кванта) возбуждается в промежуточное (виртуальное) состояние с энергией $E_{\text{вирт}}$, откуда может либо вернуться

в исходное состояние, испустив квант $h\nu_0$ (рэлеевское рассеяние), либо перейти в состояние E_i , испустив квант $h(\nu_0 - \nu_i)$, что приводит к появлению в спектре рассеянного излучения линий с частотами $(\nu_0 - \nu_i)$ – так называемые *стоксовы линии*. Если до поглощения фотона молекула находилась в возбужденном состоянии с энергией E_i , то после рассеяния света она может перейти как в исходное, так и в основное состояние E_0 , тогда энергия возбуждающего света $h\nu_0$, линии КР имеют частоты ν_0 и ν_i . рассеянного света возрастает, составляя $h(\nu_0 + \nu_i)$, что приводит к появлению в спектре линий с частотами $(\nu_0 + \nu_i)$ – так называемые *антистоксовы линии*.

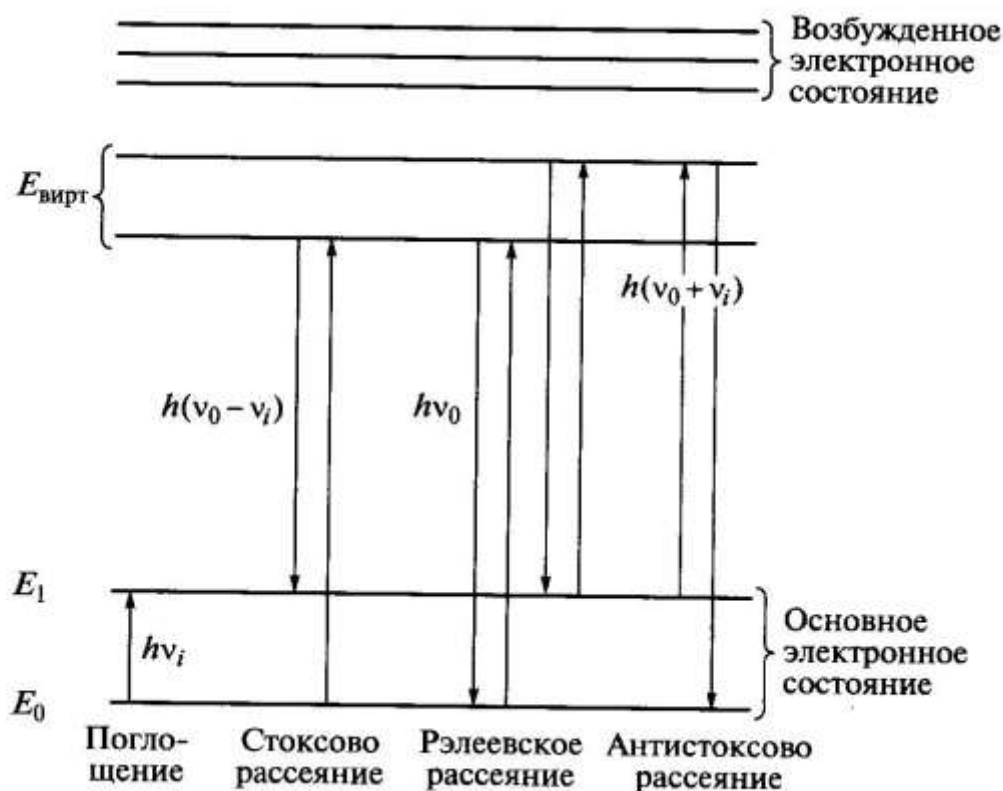


Рисунок 14. Схема энергетических уровней, иллюстрирующая основные принципы КР. E_0 -основное, E_i -первое возбуждённое и E_{virt} – виртуальное электронное состояние соответственно.

Энергетическое состояние вещества характеризует разность энергий возбуждающего и рассеянного света $E_i + h\nu_i$, т. е, важнейшей

характеристикой спектров КР являются не сами частоты, а их сдвиг относительно частоты рэлеевской линии. Стоксовы и антистоксовы линии располагаются симметрично относительно рэлеевской линии и образуют спектр КР; при этом сдвиги частот ν_i имеют значения 10-4000 см^{-1} и совпадают с частотами молекул, наблюдаемыми в ИК спектрах поглощения. Спектр КР, как правило, представляет собой колебательный спектр. В области малых значений ν_i могут проявляться переходы между вращательными уровнями (вращательные спектры КР), реже электронные переходы (электронные спектры КР). Таким образом, частоты рассеянного света являются комбинациями частоты возбуждающего света и колебательных и вращательных частот молекул. При обычной температуре стоксовы линии значительно интенсивнее антистоксовых, поскольку большая часть молекул находится в невозбужденном состоянии; при повышении температуры интенсивность антистоксовых линий растет из-за частичного теплового заселения возбужденных колебательных состояний E_i . Интенсивность стоксовых линий КР пропорциональна $(\nu_0 - \nu_i)^4$ при $\nu_0 \ll \nu_{эл}$ ($\nu_{эл}$ - частота электронного перехода), а при $\nu_0 = \nu_{эл}$ резко возрастает (резонансное КР).

Для каждой конкретной линии КР интенсивность - функция поляризуемости молекул (α), в отличие от ИК поглощения, где интенсивность - функция дипольного момента молекулы (μ). Значение наведенного дипольного момента определяется выражением:

$$\mu = \alpha E + (1/2) \beta E^2 + (1/6) \gamma E^3 + \dots$$

где E - напряженность электрического поля световой волны, α, β, γ поляризуемость I, II, III порядка. В случае обычного КР вторым и остальными членами разложения можно пренебречь, однако при больших интенсивностях возбуждающего света они дают существенный

вклад. Как уже отмечалось, различия в физической природе процессов рассеяния и поглощения света характеризуют разные правила отбора, т. е. одни и те же колебания проявляются либо в ИК, либо в КР спектрах или имеют разную интенсивность. Например, для молекул, обладающих центром симметрии, активные в спектре КР колебания не проявляются в ИК спектре и наоборот (*правило альтернативного запрета*); колебательные и вращательные частоты простых бездипольных молекул (H_2 , O_2 , N_2 и др.), активные в спектрах КР, в ИК спектрах отсутствуют. Таким образом, спектры ИК и КР дополняют друг друга. При КР происходит изменение поляризации света, характеризующее степень деполяризации ρ . При использовании для возбуждения лазера (рис. 8.15), излучение которого поляризовано в плоскости xu , $\rho = I_z/I_x$, где I_z и I_x - интенсивности компонент рассеянного света, поляризованных в направлении осей z и x соответственно. Для неполносимметричных колебаний (хаотически ориентированных молекул в газе или жидкой фазе) $\rho = 0,75$ (деполяризованные линии в спектре).

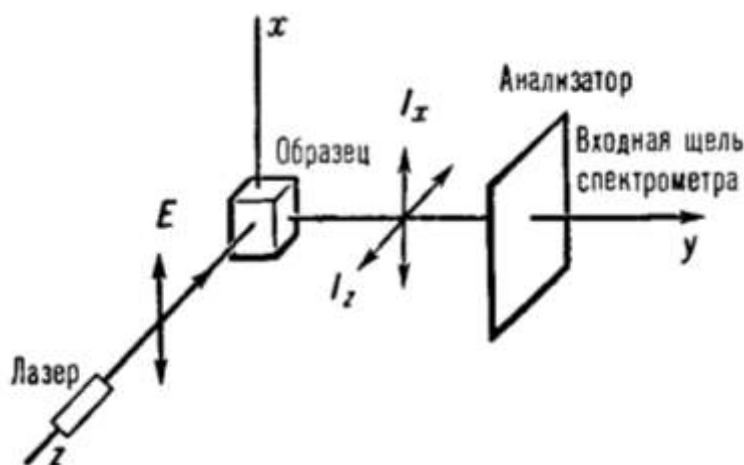


Рисунок 15. Наблюдение спектра КР под углом 90° при возбуждении поляризованным светом.

Для полносимметричных колебаний $0 < \rho < 0.75$ (поляризованные линии), что позволяет использовать величину ρ для установления симметрии молекул. При возбуждении неполяризованным светом для неполносимметричных колебаний $\rho = 0.86$.

5.3.3. Применение спектроскопии КР

Комбинационное рассеяние света применяется для изучения органических и неорганических веществ в любых агрегатных состояниях, за исключением черных и глубоко окрашенных образцов и соединений, обладающих сильной флуоресценцией в видимой области спектра. По сравнению с ИК спектрами, КР имеет преимущества при исследовании водных растворов, тонких волокон, микрообъектов, при изучении низкочастотных колебаний.

Комбинационное рассеяние света используют для идентификации веществ, определения отдельных химических связей и групп в молекулах, для исследования внутри- и межмолекулярных взаимодействий, различных видов изомерии, фазовых переходов, водородных связей, адсорбированных молекул и катализаторов, для обнаружения микропримесей веществ, загрязняющих окружающую среду. Использование лазеров значительно расширило границы применения комбинационного рассеяния света и привело к развитию ряда новых методов в спектроскопии КР. Возможность изменения длины волны возбуждения путем замены лазеров или с помощью лазера с перестраиваемой частотой привела к развитию *резонансного КР*, которое возникает, когда частота возбуждающего света попадает в область поглощения вещества. Этот метод позволяет определять низкие концентрации веществ, что особенно важно для биологии и биохимии. При возбуждении КР лазерами большой мощности наблюдаются новые эффекты, обусловленные нелинейными членами в разложении (79).

Гипер - КР связан с гиперполяризуемостью β , наблюдается в области частот $2(\nu_0 - \nu_i)$ и позволяет измерять частоты колебаний, запрещенных и в КР, и в ИК спектрах; кроме того, в гипер - КР проявляются все ИК активные колебания, которые могут быть легко идентифицированы, так как они поляризованы. *Когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС, CARS – Coherent anti-Stokes Raman Scattering) связано с третьим членом в разложении (79), содержащим поляризуемость третьего порядка χ .* При одновременном облучении образца двумя лазерами с частотами ν_1 и ν_2 , направленными под небольшим углом, и если разность $\nu_1 - \nu_2 = \nu_i$ совпадает с одной из внутримолекулярных частот, на частоте $2(\nu_1 - \nu_2)$ возникает направленное лазероподобное излучение, интенсивность которого значительно выше интенсивности обычного КР. Плавно меняя частоту ν_2 , можно получить весь спектр КАРС. *Этот метод может быть использован для анализа веществ при высокой температуре.* Под действием мощных лазеров может возникнуть также вынужденное КР, при котором рассеянные фотоны стимулируют (вынуждают) дальнейший процесс рассеяния. Интенсивность отдельных линий при этом резко возрастает и делается сравнимой с интенсивностью возбуждающего света. При одновременном облучении образца интенсивным лазерным пучком с частотой ν_0 и непрерывным белым излучением с частотами в интервале от ν_0 до $\nu_0 + 4000 \text{ см}^{-1}$ возникает спектр инверсного КР. При этом в спектрах поглощения наблюдаются частоты, активные в КР. Новые возможности для исследования структуры оптически активных молекул в области колебательных переходов открывает *спектр кругового дихроизма КР*, представляющий собой разность спектров, полученных при возбуждении КР излучением, поляризованным по кругу вправо и влево. Обнаружение резкого усиления (до 100 раз) интенсивности КР молекул

на поверхности некоторых металлов (Ag, Au, Cu), так называемое гигантское КР, позволяет исследовать процессы адсорбции и гетерогенного катализа. В настоящее время выпускают спектрометры, которые регистрируют спектры КР бесцветных и окрашенных образцов в количествах до 10^{-4} г (или мл). Разработаны скоростные спектрометры с использованием импульсных лазеров до $\sim 10^{-14}$ с, а также приборы, которые сочетают лазер с микроскопом и позволяют получать спектры КР от объектов размером порядка 1 мкм.

5.4. Люминесцентный анализ

Люминесценция (от латинского слова *lumen*, родительный падеж *luminis* – свет и – *escent* – суффикс, означающий слабое действие) – один из видов излучения вещества, избыточного над тепловым излучением тела при данной температуре. Излучение наблюдается вследствие перехода электронно-возбужденных атомов, молекул, радикалов, ионов – так называемых центров люминесценции, в основное состояние. По длительности процесса излучения различают кратковременную люминесценцию, называемую *флуоресценцией* (время излучения от 10^{-13} с = 100 фс до 10^{-7} с = 100 нс) и медленную люминесценцию, называемую *фосфоресценцией* (время излучения до нескольких минут).

В 1852 году Джордж Г. Стокс (1819-1903) установил, что *длина волны фотолюминесценции больше длины волны возбуждающего света* – *правило Стокса*. В 1864 году им предложено использование явления люминесценции для качественного анализа органических веществ. Широкое применение люминесцентные методы анализа получили в 30-е годы XX века благодаря работам С.И. Вавилова и его школы (Сергей Иванович Вавилов, 1891-1951).

Процесс люминесценции может происходить в различных веществах, находящихся в разных агрегатных состояниях. Люминесцентными центрами могут быть атомы, молекулы, радикалы,

ионы, эксимеры (от англ. excited dimer) и эксиплексы (от англ. excited complex) – молекулы и их соединения, устойчивые только в электронно-возбужденном состоянии. При переходе в основное электронное состояние эксимеры и эксиплексы распадаются, испуская при этом квант электромагнитного излучения. *Особенности излучения различных люминесцентных центров могут быть использованы в аналитических целях.*

Для возбуждения люминесцентного центра могут быть использованы различные источники. Необходимым условием их эффективности является величина энергии излучения, которая должна быть достаточной для возбуждения электронного перехода в исследуемом веществе. Возбуждение квантами света приводит к явлению *фотолюминесценции*. Если вещество возбуждается потоком электронов определенной энергии (длины волны), наблюдается *катодолюминесценция*. С помощью рентгеновского излучения возможно возбудить *рентгенолюминесценцию*. На этом основан *метод рентгенофлуоресцентного анализа*. Под действием ионизирующего излучения возникает *радиолюминесценция* или *сцинтилляции*. Воздействие электрического поля на исследуемое вещество приводит к *электролюминесценции*. Под действием трения возникает *триболюминесценция*. Ультразвуковое воздействие приводит к *сонолюминесценции*. Энергия, выделяемая в результате химической реакции может быть источником *хемилюминесценции*. При адсорбции вещества на поверхности может выделяться энергия, достаточная для возбуждения люминесценции. Это явление называется *адсорболоминесценцией* или *гетерохемилюминесценцией*. Разные виды люминесценции находят применение в различных вариантах метода люминесцентного анализа.

Наиболее универсальный метод возбуждения люминесценции – фотовозбуждение исследуемого вещества. Он используется чаще всего

как в атомных, так и в молекулярных методах анализа. При фотовозбуждении легко регулировать длину волны возбуждающего излучения, его интенсивность и поляризацию. При анализе многокомпонентной смеси возможно возбудить электронный переход, сопровождающийся люминесценцией только у одного из компонентов смеси. Таким образом, становится возможным проводить избирательный (селективный) анализ смеси веществ.

Процесс электронного возбуждения протекает очень быстро и характеризуется временем порядка 10^{-14} с – период колебания используемых электромагнитных волн. Электронное возбуждение сопровождается процессом *внутримолекулярного колебательного перераспределения энергии* (колебательной релаксации – Intramolecular Vibrational Relaxation – IVR), который протекает за время порядка 10^{-9} – 10^{-14} с.

Процесс перехода в основное электронное состояние, сопровождающийся излучением кванта света может быть также достаточно быстрым – порядка 10^{-7} – 10^{-13} с (от десятков наносекунд до десятков фемтосекунд). Он называется *флуоресценцией*. Более продолжительное свечение – от долей до десятков миллисекунд и более называется *фосфоресценцией*.

Наиболее широкое применение в аналитических целях имеет молекулярная фотолюминесценция для веществ, находящихся в растворе.

5.4.1. Основные принципы метода

Схематически процесс возбуждения и сопровождающий его процесс люминесценции возможно представить следующим образом:



Где $A(E_{\text{vib}})$ и $A(E'_{\text{vib}})$ – основное состояние центра люминесценции A до и после поглощения и испускания кванта люминесценции

соответственно; E_{vib} колебательная энергия основного состояния до поглощения излучения и E'_{vib} - после люминесценции. A^* - возбужденное состояние; $h\nu_{\text{ex}}$ - энергия кванта фотовозбуждения; $h\nu_L$ - энергия кванта люминесценции.

Различают *спонтанную* и *вынужденную люминесценцию* возбужденного состояния A^* . Спонтанная фотолюминесценция сопровождается разрешенным правилами отбора электронный переход возбужденного центра люминесценции, $A^* \rightarrow A$, в уравнении (80).

Если энергия возбуждающего кванта, $h\nu_{\text{ex}}$ равна энергии электронного перехода, сопровождающего последующий процесс флуоресценции, тогда наблюдается *резонансная флуоресценция*. Вероятность такого перехода не зависит от температуры, определяющей распределение по колебательным уровням основного и электронно-возбужденного состояний центра люминесценции и определяется только правилами отбора электронных переходов. Спектры спонтанной люминесценции наблюдаются для паров металлов и ряда сложных органических молекул, находящихся в растворах.

В ряде случаев прямой переход из возбужденного электронного состояния в основное маловероятен вследствие правил отбора. Тогда, например при повышении температуры можно достичь возбуждение состояния, для которого спонтанный переход в основное состояние разрешен правилами отбора (см. **рис. 16**). Такому переходу соответствует спектр вынужденной люминесценции.

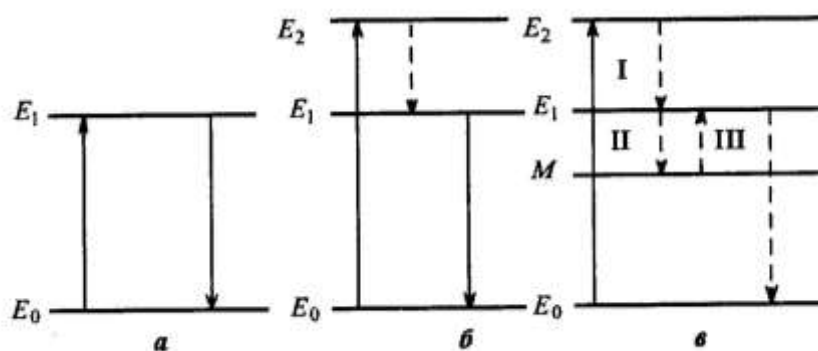


Рисунок 16. Схема возникновения резонансной спонтанной (а), нерезонансной спонтанной (б) и вынужденной люминесценции: E_0 – основное состояние; E_1 , E_2 – возбужденные состояния; M – метастабильное состояние люминесцентного центра. Пунктирные стрелки обозначают безызлучательные переходы.

Вынужденная люминесценция наблюдается в растворах сложных органических молекул при низких температурах, а также для соединений, локализованных, например, в полимерных пленках, стекле.

5.4.2. Механизм и свойства люминесценции

Классификация электронных состояний молекулы может быть проведена в соответствии с различными характеристиками. Например, по мультиплетности электронных состояний; типу химической связи (номенклатура Куша (Каша). Поликарп Куш; Р. Cush, 1911-1993); по свойствам симметрии молекулы.

В 1935г. польским физиком Яблонским (А. Яблонский, 1898-1980) для объяснения явлений флуоресценции и фосфоресценции была предложена схема электронных переходов, в которой учитывался переход из возбужденного электронного уровня на промежуточный метастабильный уровень, на котором электрон, имеющий избыток энергии, может некоторое время удерживаться. *Избыток энергии затем относительно медленно “высвечивается”, и этим объясняется явление фосфоресценции.* Тип метастабильного состояния Яблонский не конкретизировал. Им была также предложена схема, наглядно поясняющая ряд процессов, происходящих при возбуждении молекулы и последующем ее переходе в основное состояние. Схема учитывает различную мультиплетность основного и возбужденных электронных состояний. Диаграмма приведена на **рис. 17**.

В 1943 году А.Н. Теренин (Александр Николаевич Теренин, 1896-1967) выдвинул и обосновал положение о том, что *метастабильные состояния являются триплетными, т.е. бирадикальными.* Эти работы

открыли новое направление в спектроскопии и люминесцентном анализе, связанное с изучением переходов между триплетными уровнями сложных органических и биоорганических молекул.

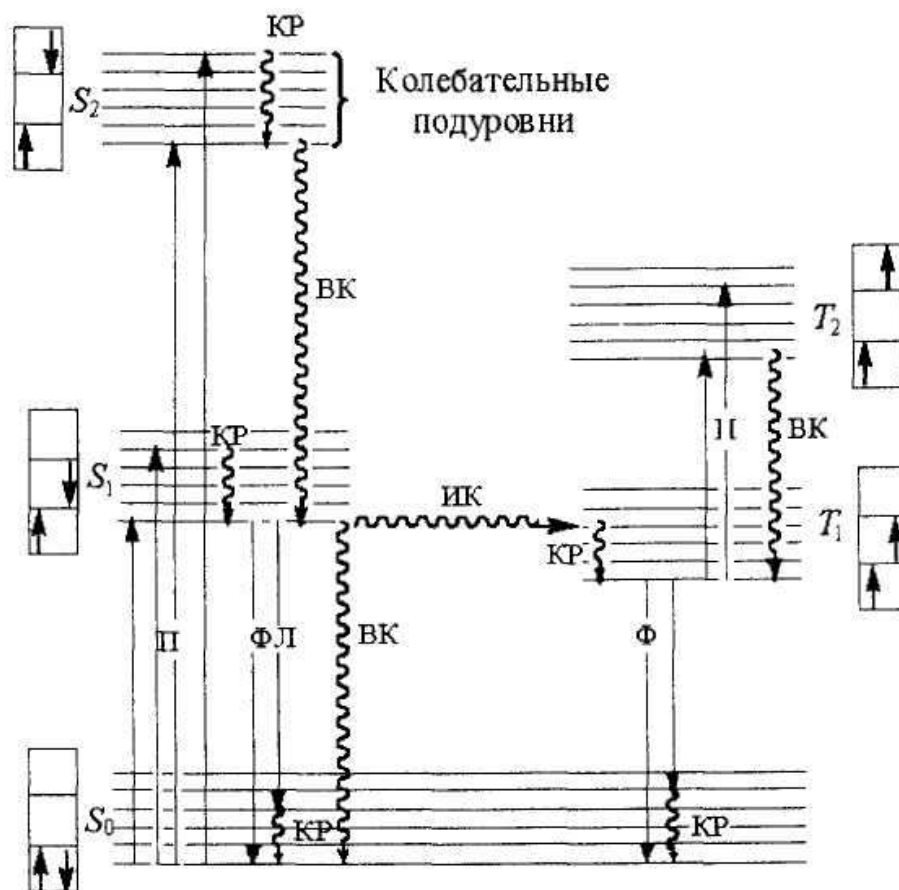


Рисунок 17. Схема процессов электронно-колебательного возбуждения и дезактивации многоатомной молекулы (диаграмма Яблонского-Теренина). S_0 - основное синглетное электронное состояние; S_1 , S_2 - возбужденные синглетные электронные состояния; T_1 , T_2 - возбужденные триплетные электронные состояния; П - поглощение; ФЛ - флуоресценция; Ф - фосфоресценция; КР - колебательная релаксация; ВК - внутренняя конверсия; ИК - интеркомбинационная конверсия; \rightarrow - излучательные процессы; \rightsquigarrow - безызлучательные процессы.

В основном электронном состоянии большинства соединений молекулярные орбитали заполнены парами электронов. Такое состояние называется *синглетным* и обозначается символом S_0 . В соответствии с принципом Паули электроны, заполняющие одну и ту же орбиталь,

должны иметь противоположно направленные спины. Таким образом, спиновое квантовое число в основном состоянии равно нулю. Мультиплетность состояния, J равна единице, в соответствии с названием – синглетное состояние (Singlet State, S): $J = 2S + 1 = 1$. При электронном возбуждении противоположная ориентация спинов может сохраниться, и система снова окажется в синглетном состоянии – S_1, S_2, \dots . Такой переход, $S_0 \rightarrow S_1, S_2, \dots$, в соответствии с принципами квантовой механики, имеет наибольшую вероятность и называется разрешенным переходом. Это соответствует правилу отбора для электронных переходов:

$$\Delta J = 0; \text{ следовательно, } \Delta S = 0 \quad (81)$$

Если при электронном возбуждении перешедший на верхнюю молекулярную орбиталь электрон ориентирован в том же направлении, что и электрон в основном состоянии, S_0 , то результирующее квантовое число будет равно единице: $S = (+1/2) + (+1/2) = 1$; мультиплетность $J = 2S + 1 = 3$. Такая мультиплетность может быть и у молекул в основном состоянии. Примером является молекула кислорода, O_2 .

При орбитальном движении электрона создается магнитное поле. В соответствии с принципами квантовой механики, проекция спина электрона, находящегося в S состоянии, на ось, коллинеарную направлению магнитного поля электрона, может принимать три значения: +1, 0, -1. Такое состояние называется триплетным и обозначается символом T (Triplet State). Его энергия меньше энергии соответствующего возбужденного синглетного состояния - правило Гунда (Фридрих Гунд, 1896-1985). Качественно, это соответствует наименьшей энергии кулоновского отталкивания электронов, если они находятся на разных, ортогонально расположенных орбиталях. Правила отбора (81) для перехода $S_0 \rightarrow T$ не выполняются, поскольку $\Delta J \neq 0$. Следовательно, вероятность такого перехода мала. Существенную заселенность триплетного состояния возможно создать при

использовании источников излучения большой интенсивности, например импульсных ламп или импульсных лазеров.

Процесс излучения, обусловленный переходом между состояниями одинаковой мультиплетности, например $S_1 \rightarrow S_0$ или $T_1 \rightarrow T_0$ называется флуоресценцией. Это быстрый процесс, характеризующийся временами порядка $10^{-7} - 10^{-13}$ с (от десятков наносекунд до десятков фемтосекунд). Излучение света в результате перехода между электронными состояниями разной мультиплетности, например $T_1 \rightarrow S_0$ или $S_1 \rightarrow T_0$ называется фосфоресценцией. Вероятность этого процесса существенно ниже, чем флуоресценции, что определяет относительно большую длительность процесса фосфоресценции.

Дезактивация электронно-возбужденного состояния молекулы может проходить в результате излучательного процесса (прямые стрелки на **рис. 17**), или безизлучательного процесса (волнистые стрелки на **рис. 17**). Безизлучательным процессом дезактивации возбужденного состояния может быть внутренняя конверсия энергии возбуждающего излучения (ВК), интеркомбинационная конверсия (ИК) или колебательная релаксация. Схематическое изображение этих процессов иллюстрирует **рис. 17**.

5.4.3. Принцип Франка – Кондона

Рассмотрим одну из простейших молекулярных систем – двухатомную молекулу. Кривые потенциальной энергии основного и первого возбужденного электронного состояния этой молекулы представлены на **рис. 18**. Минимуму потенциальной энергии основного синглетного состояния S_0 соответствует равновесное межъядерное расстояние, $r_e(S_0)$. В первом возбужденном синглетном состоянии, S_1 , равновесное межъядерное расстояние $r_e'(S_1) > r_e(S_0)$. Процесс электронного перехода $S_0 \rightarrow S_1$ происходит за время $\sim 10^{-14}$ с. Принимая во внимание,

что масса ядер молекулы водорода примерно в 1836 раз больше массы электронной подсистемы молекулы ($m_p/m_e = 1836.1515$), смещением ядер в процессе электронного перехода можно пренебречь.

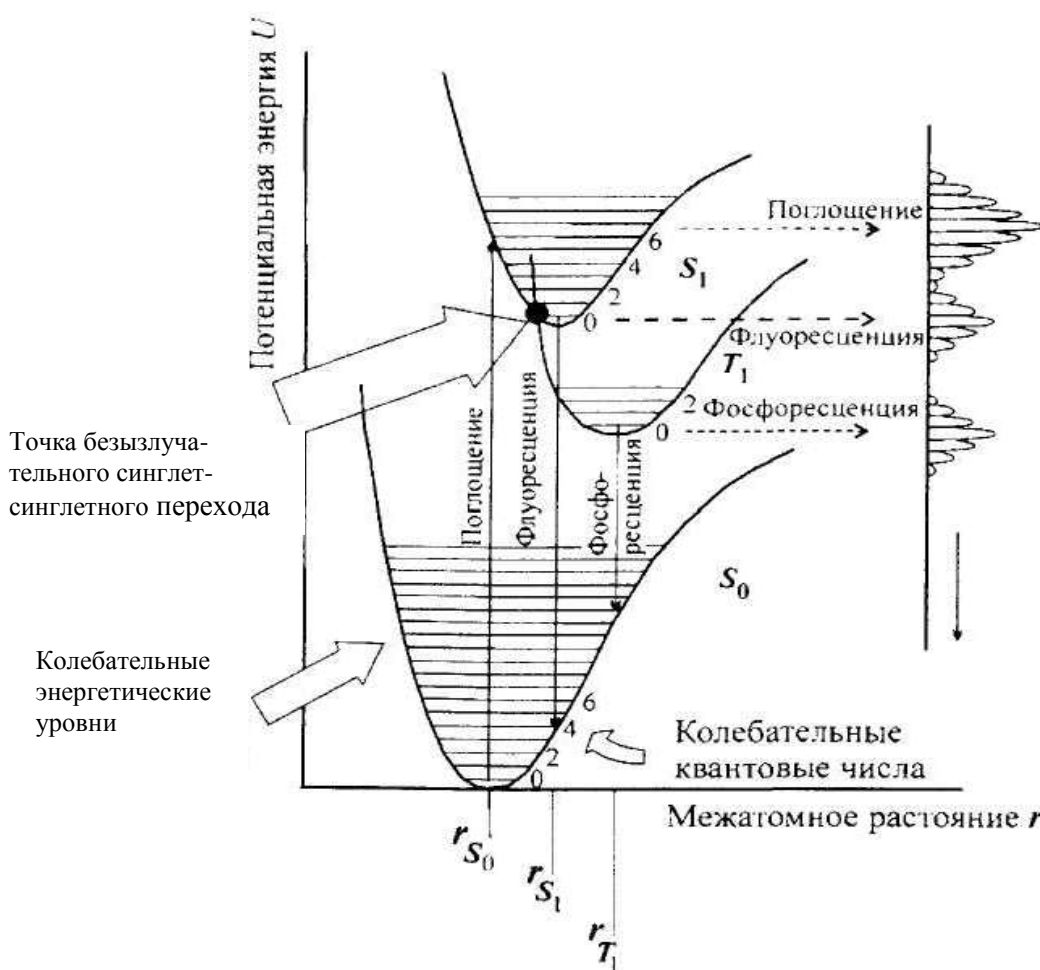


Рисунок 18. Функции потенциальной энергии двухатомной молекулы $U(r)$ в основном S_0 и возбуждённых электронных состояниях S_1 и T_1 . Иллюстрация принципа Франка-Кондона.

Принцип Франка-Кондона утверждает, что наиболее вероятным является переход из основного в возбужденное электронное состояние с сохранением межъядерных расстояний и скоростей ядер основного состояния. Принцип Франка-Кондона соответствует адиабатическому приближению или приближению Борна - Оппенгеймера и основан на приближенном разделении полной энергии молекулы на электронную

энергию и энергию движения ядер - колебательную и вращательную (см. раздел 2.). Впервые принцип Франка-Кондона был сформулирован в 1925 году Франком (Джеймс Франк, 1882-1964) на основе полуклассических представлений, а Кондон в 1926 году дал его квантовомеханическую трактовку (Эдвард Кондон, 1902-1974), включающую правило распределения интенсивности электронных спектров.

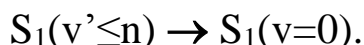
Наиболее вероятному взаимному положению ядер двухатомной молекулы в основном электронном состоянии соответствует значение межъядерного расстояния, близкое к равновесному, $r_e(S_0)$. Таким образом, при электронном переходе в возбужденное состояние это расстояние сохранится (вертикальная стрелка на рис. 18). В возбужденном электронном состоянии S_1 при значении межъядерного расстояния $r' = r_e(S_0)$ молекула будет находиться в возбужденном колебательном состоянии, $v' > v_0'$. *Возбужденная молекула может передать часть колебательной энергии при столкновении с окружающими невозбужденными молекулами.* Для многоатомной молекулы избыточная колебательная энергия в одном (или группе) колебаний может перераспределиться по всем $3N - 6(5)$ нормальным колебаниям. Таким образом, часть энергии электронного возбуждения перейдет в колебательную (и вращательную) энергию. Следовательно, в общем случае, при переходе в основное состояние S_0 , энергия излучаемого кванта будет меньше энергии кванта возбуждения:

$$h\nu_{ex} > h\nu_L, \text{ т.е. } \nu_{ex} > \nu_L \text{ или } \lambda_{ex} < \lambda_L \quad (82)$$

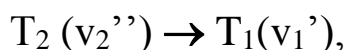
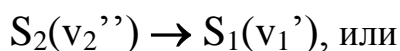
Соотношение (82) объясняет известное эмпирическое *правило Стокса – Ломмеля: спектр люминесценции всегда сдвинут в сторону длинных волн по сравнению со спектром поглощения данной молекулы.*

Вследствие конечной ширины спектра возбуждающего излучения происходит одновременное увеличение заселенности нескольких

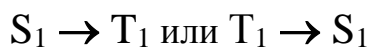
колебательных состояний электронно-возбужденной молекулы. Например, $S_0(v=0) \rightarrow S_1(v' \leq n)$; $n = 1, 2, \dots, n_{\max}$ – максимальное значение существенно заселенного колебательного уровня; v и v' колебательные квантовые числа электронных состояний S_0 и S_1 соответственно. Последующий процесс, сопровождающийся переходами между различными возбужденными и невозбужденными колебательными состояниями, приводит к формированию равновесного колебательного распределения для данной температуры T окружающей среды. Этот процесс называется *колебательной релаксацией*. Его характеристическое время для люминесцентных центров, находящихся в растворе составляет $\sim 10^{-12}$ с. Например, для низких температур, когда преимущественно заселен только нулевой колебательный уровень ($v=0$), этот процесс можно представить схематически:



В возбужденной молекуле возможен также безызлучательный переход между двумя электронными состояниями без изменения мультиплетности:



Где v_2'' и v_1' соответствуют некоторым колебательным распределениям в электронных состояниях S_1 , T_1 и S_2 , T_2 соответственно. Этот процесс называется внутренней конверсией (ВК). Он осуществляется между достаточно близкими по энергии состояниями. Безызлучательный переход может также осуществляться между близкими по энергии электронными состояниями различной мультиплетности. Например:



Такой процесс называется *интеркомбинационной конверсией*. Все эти процессы могут конкурировать между собой. Тогда общая кинетика

безызлучательных переходов будет определяться соответствующими константами скоростей процессов, их характеристическими временами, определяемыми составом и структурой возбуждаемого люминесцентного центра и уровнем его возбуждения.

5.4.4. Энергетический и квантовый выход люминесценции

Количественными характеристиками люминесценции являются:

➤ *абсолютный энергетический выход (или энергетический выход), $\phi_{\text{ЭН}}$.* Эта величина определяется отношением излучаемой энергии, E_L к энергии, поглощаемой при возбуждении излучения, E_A :

$$\phi_{\text{ЭН}} = E_L / E_A = (N_L h \langle \nu_L \rangle / N_A h \langle \nu_A \rangle) = (N_L \langle \nu_L \rangle / N_A \langle \nu_A \rangle) \quad (83)$$

где N_L и N_A число квантов люминесценции и поглощенного излучения соответственно; h – постоянная Планка, $\langle \nu_L \rangle$ и $\langle \nu_A \rangle$ - среднее значение частоты излучения и поглощения соответственно.

➤ *квантовый выход люминесценции, $\phi_{\text{КВ}}$* определяется отношением числа излучаемых квантов к числу поглощенных:

$$\phi_{\text{КВ}} = N_L / N_A \quad (84)$$

Таким образом, из соотношений (83) и (84) следует, что энергетический и квантовый выход люминесценции связаны между собой простым соотношением:

$$\phi_{\text{ЭН}} = \phi_{\text{КВ}} (\langle \nu_L \rangle / \langle \nu_A \rangle) \quad (85)$$

Из уравнения (85) видно, что если $\langle \nu_L \rangle < \langle \nu_A \rangle$, $\phi_{\text{ЭН}} < \phi_{\text{КВ}}$.

Вероятности излучательных переходов (α) и безызлучательных переходов (β) могут существенно различаться. Если N – общее число возбужденных молекул, то число квантов люминесценции равно, $N_L =$

$N\alpha$. Число поглощенных квантов, $N_A = N\alpha + N\beta = N(\alpha + \beta)$. Тогда, принимая во внимание определение (84), получим:

$$\phi_{\text{кв}} = \alpha / (\alpha + \beta) \quad (86)$$

Вследствие многочисленности безызлучательных процессов, величина β сравнима с вероятностью излучательных процессов α или существенно больше ее. Поэтому, $\phi_{\text{кв}} \ll 1$. Квантовый выход зависит от состава и структуры центра люминесценции, растворителя, температуры, наличия посторонних примесей.

Для всех частот, определяющих спектр возбуждения молекулы, находящейся в растворе, вероятности излучательных переходов α и безызлучательных переходов β равны. Это объясняется тем, что процессы колебательной релаксации происходят очень быстро: за время порядка 10^{-12} с молекулы приобретают температуру окружения (среды). Вследствие этого выполняется закон Вавилова: *квантовый выход люминесценции в растворах не зависит от длины волны возбуждающего излучения для любого ее значения в области полосы поглощения*. Если при фотовозбуждении молекулы переходят в различные электронные состояния, то квантовый выход может меняться, и закон Вавилова не будет выполняться. Неселективное и не возбуждающее люминесценцию поглощение примесями или основным веществом оказывается больше возбуждающего люминесценцию, что приводит к уменьшению доли возбуждающих люминесценцию квантов из всех поглощенных, т.е. к падению выхода люминесценции.

В газовой фазе или парах, при увеличении энергии возбуждающего кванта (уменьшении длины волны возбуждающего излучения) увеличивается вероятность процессов безызлучательной дезактивации, β . Вследствие этого, с уменьшением длины волны

возбуждающего излучения, в соответствии с уравнением (86), квантовый выход уменьшается.

Измерение абсолютных значений квантовых выходов $\phi_{\text{ЭН}}$ и $\phi_{\text{КВ}}$ представляет достаточно сложную задачу. Поэтому, в практике аналитических исследований измеряют так называемый относительный выход люминесценции, ϕ путем измерения интенсивности люминесценции, I_L в зависимости от концентрации, C , при неизменных условиях возбуждения.

При непрерывном возбуждении образца (и отсутствии тушения люминесценции; см. раздел 5.4.5), интенсивность люминесценции пропорциональна числу испускаемых квантов:

$$I_L = \chi' N_L = \chi' \phi_{\text{КВ}} N_A, \quad (87)$$

где χ' – коэффициент пропорциональности.

Число поглощенных квантов, N_A пропорционально интенсивности поглощенного света:

$$N_A = \chi'' (I_0 - I), \quad (88)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения; I – интенсивность света, прошедшего через раствор; χ'' – коэффициент пропорциональности.

Объединяя соотношения (87) и (88), получим выражение, позволяющее определять относительный квантовый выход:

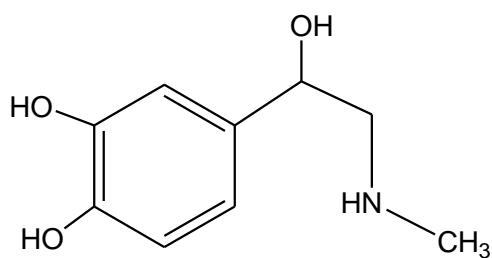
$$\phi_{\text{КВ}} = [\chi' \chi'' (I_0 - I)]^{-1} I_L \quad (89)$$

Если в течение всей серии измерений количество поглощенной энергии не меняется, тогда изменение интенсивности люминесценции, I_L дает относительное изменение квантового выхода, $\phi_{\text{КВ}}$, поскольку коэффициент $[\chi' \chi'' (I_0 - I)]$ в уравнении (89) остается постоянным.

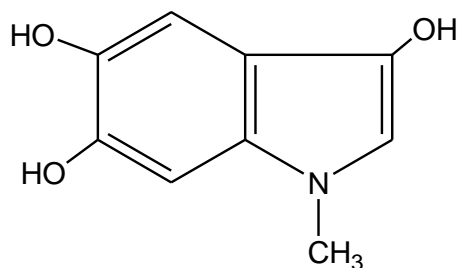
5.4.5. Тушение люминесценции

Из уравнения (86) следует, что увеличение вероятности безызлучательных переходов, β приводит к уменьшению квантового выхода люминесценции. *Тушением люминесценции* называют процессы, приводящие к безызлучательным переходам энергии, поглощенной центром люминесценции. Как уже отмечалось в разделе 5.4.2, основные пути физической безызлучательной дезактивации возбужденного состояния связаны с внутримолекулярными релаксационными процессами: колебательной релаксацией (*КР*), внутренней конверсией (*ВК*) и интеркомбинационной конверсией (*ИК*) (см. также диаграмму Яблонского-Теренина, рис. 17). При этом избыточная энергия молекулы переходит в тепловую энергию.

Внутримолекулярные процессы безызлучательной дезактивации являются одним из главных каналов перехода поглощенной энергии. В предельном случае вся поглощенная энергия расходуется в этом процессе: квантовый выход люминесценции равен нулю. С этим связано одно из ограничений метода люминесцентного анализа – он не столь универсален, как фотометрические методы, основанные на поглощении излучения. Замечено, что наибольшей способностью к люминесценции обладают симметричные молекулы с протяженной системой сопряженных связей, склонные к образованию орто- и пара-хиноидных колец. Наиболее значительным факторам, обуславливающим люминесценцию молекул, является жесткая и плоская структура молекулы. Образованию жесткой плоской структуры молекул способствует образование новых циклов или появление внутримолекулярных хелатных или водородных связей. Например, известный гормон адреналин (I) не люминесцирует, но при окислении превращается в ярко люминесцирующий триоксидон (II), бициклическая молекула которого имеет жесткую систему сопряженных связей:

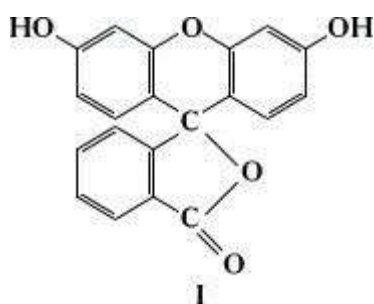


Адреналин (I)

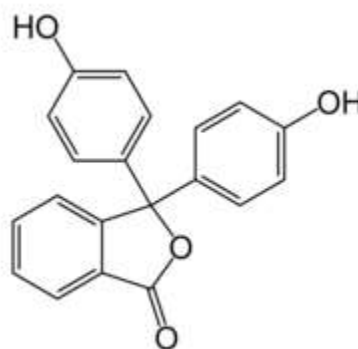


Триоксидон (II)

Люминесцирующий флуоресцеин (III) отличается от нелюминесцирующего фенолфталейна (IV) только тем, что кислородный мостик в молекуле флуоресцеина жестко удерживает два кольца в одной плоскости, что способствует взаимодействию систем электронов этих колец.



Флуоресцеин (III)



Фенолфталейн (IV)

Электронодонорные заместители в большинстве случаев уменьшают вероятность безызлучательных процессов, а электроноакцепторные, за исключением группы $-\text{CN}$, увеличивают. Их взаимное расположение также влияет на вероятность каналов дезактивации возбуждения.

Для нежестких структур, например молекул, в которых возможно внутреннее вращение и вообще, низкие энергетические барьеры перехода между различными конформациями, растет вероятность безызлучательной дезактивации.

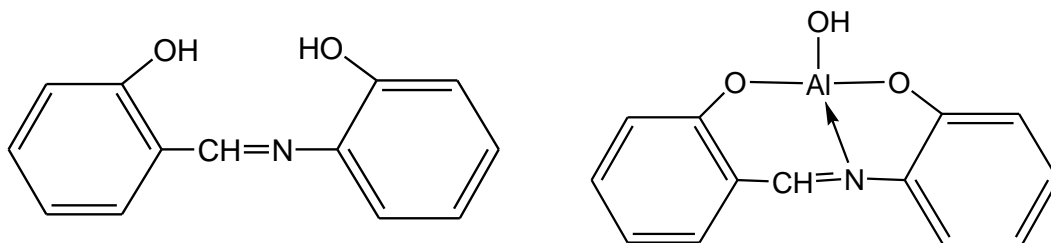
Кроме того, тушение люминесценции может происходить при межмолекулярном процессе передачи энергии возбуждения окружающим молекулам растворителя или примесей. При увеличении концентрации определяемого вещества возрастает вероятность передачи части энергии возбуждения невозбужденным молекулам этого соединения. Проявление такого процесса, называемого *концентрационным тушением люминесценции*, усиливается при увеличении концентрации $C > 10^{-3}M$.

Возможно также протекание разнообразных фотохимических процессов с участием центра люминесценции. Примерами являются мономолекулярные реакции фотовозбужденных молекул – фотодиссоциация и фотоизомеризация. Возбуждающее излучение может также инициировать различные бимолекулярные реакции. Например, реакции люминесцентного центра с молекулой – тушителем люминесценции. Для уменьшения вероятности процессов внутреннего тушения люминесценции и, соответственно, повышения квантового выхода люминесценции в аналитической практике используют различные способы, которые придают структуре молекулы жесткость или создают вокруг молекулы или иона, находящегося в конденсированном состоянии, жесткое окружение – матрицу.

Для этого используют следующие методики:

- замораживание раствора;
- адсорбция или абсорбция анализируемого вещества из раствора;
- диффузионное внедрение ионов при повышенной температуре в кристаллическую решетку, приводящее к образованию кристаллофосфоров;
- химическая модификация с использованием реакций комплексообразования или окисления-восстановления, приводящая к образованию жестких структур. Примером

может служить образование хелатного комплекса алюминия с салицилиден-орто-аминофенолом (II), молекула которого интенсивно флуоресцирует в отличие от исходного соединения – салицилиден – орто – аминофенола (I):



Салицилиден – орто – аминофенол (I) Хелатный комплекс (I) с Al^{3+} (II)

В большинстве случаев увеличение квантового выхода люминесценции наблюдается при уменьшении ионного радиуса элемента – комплексообразователя, при увеличении его заряда и константы связывания.

Кинетика затухания люминесценции. В отсутствии безызлучательных процессов дезактивации, скорость уменьшения числа возбужденных люминесцентных центров пропорциональна их количеству:

$$- \frac{dn}{dt} = k_1 n \quad , \quad (90)$$

где n – число возбужденных центров люминесценции; t - время; k_1 – константа скорости процесса излучения.

Проводя интегрирование в уравнении (90) с учетом того, что в начальный момент времени ($t = 0$) после возбуждения имеется n_0 возбужденных центров люминесценции, получим:

$$n = n_0 \exp(-k_1 t), \quad (91)$$

Обратим внимание на аналогию уравнения (91) и уравнения, описывающего радиоактивный распад.

Мощность люминесценции P_L определяется скоростью испускания квантов излучения. Используя уравнение (91), получим:

$$P_L = -dn/dt = k_1 n_0 \exp(-k_1 t) = P_{L0} \exp(-k_1 t), \quad (92)$$

где P_{L0} – мощность излучения в начальный момент времени.

Поскольку интенсивность излучения определяется отношением мощности P_L к пространственному углу Ω (см. раздел 2), имеем:

$$I_L = P_L / \Omega = (P_{L0} / \Omega) \exp(-k_1 t) = I_{L0} \exp(-k_1 t) \quad (93)$$

где I_{L0} – интенсивность излучения в начальный момент времени.

Среднее время жизни возбужденного люминесцентного центра, τ_0 определяется как интервал времени, за которое интенсивность излучения уменьшается в “е” раз ($e = 2.718281828\dots$ - основание натуральных логарифмов). Таким образом, имеем:

$$I_L / I_{L0} = \exp(-1) = \exp(-k_1 \tau_0), \quad (94)$$

тогда $k_1 \tau_0 = 1$, или:

$$\tau_0 = 1/k_1 \quad (95)$$

Для оценки порядка величины τ_0 можно принять, что $k_1 \sim 10^4 \epsilon_{\lambda \max} (\text{с}^{-1})$, где $\epsilon_{\lambda \max}$ максимальное значение молярного коэффициента поглощения, $\dim[\epsilon] = \text{М}^{-1} \text{лсм}^{-1}$. Для многих хорошо поглощающих веществ, например ряда красителей, $\epsilon_{\lambda \max} \sim 10^5 \text{ М}^{-1} \text{лсм}^{-1}$. Следовательно, время жизни возбужденного центра по порядку величины равно, $\tau_0 \sim 10^{-9} \text{с}$.

Как уже отмечалось, процесс излучения конкурирует с мономолекулярными процессами дезактивации (внутреннего тушения) и межмолекулярными процессами взаимодействия центра люминесценции с молекулами окружения. В этом случае время жизни возбужденного состояния, τ_B определяется всеми отмеченными выше процессами и уменьшается по сравнению с τ_0 :

$$\tau_B = 1/(k_1 + k_2 + k_3), \quad (96)$$

где k_2 – константа скорости мономолекулярного безызлучательного процесса (внутреннего тушения); k_3 – константа скорости бимолекулярного процесса дезактивации центра люминесценции.

Спектр возбуждения и люминесценции. *Спектр возбуждения* представляет собой распределение интенсивности излучения исследуемого образца, измеренного при данной фиксированной длине волны, λ_L (или частоты, ν_L) по длинам волн или частотам возбуждающего света, λ_B (или частотам, ν_B).

Спектр люминесценции представляет собой распределение интенсивности исследуемого образца по длинам волн, λ_L (или частотам, ν_L). В обычных измерениях спектры люминесценции регистрируют при фиксированной длине волны возбуждающего излучения, λ_B (или частоте, ν_B).

При пересчете спектра возбуждения люминесценции в величины оптической плотности $A = \lg(I_0/I)$, получаем спектр поглощения, характеризующий зависимость молярного коэффициента поглощения $\varepsilon(\lambda_B)$ от длины волны λ_B (или частоты возбуждающего излучения, ν_B).

Спектры люминесценции и поглощения сложных молекул имеют слабо разрешенную, “размытую” колебательную структуру, либо вообще не имеют колебательной структуры. Они представляют собой широкую (несколько десятков нм) сплошную полосу с единичными экстремумами (рис. 19). *Длинноволновая часть спектра испускания и коротковолновая часть спектра поглощения в частотных координатах являются взаимным зеркальным отображением, если соответствующие спектры нормированы.*

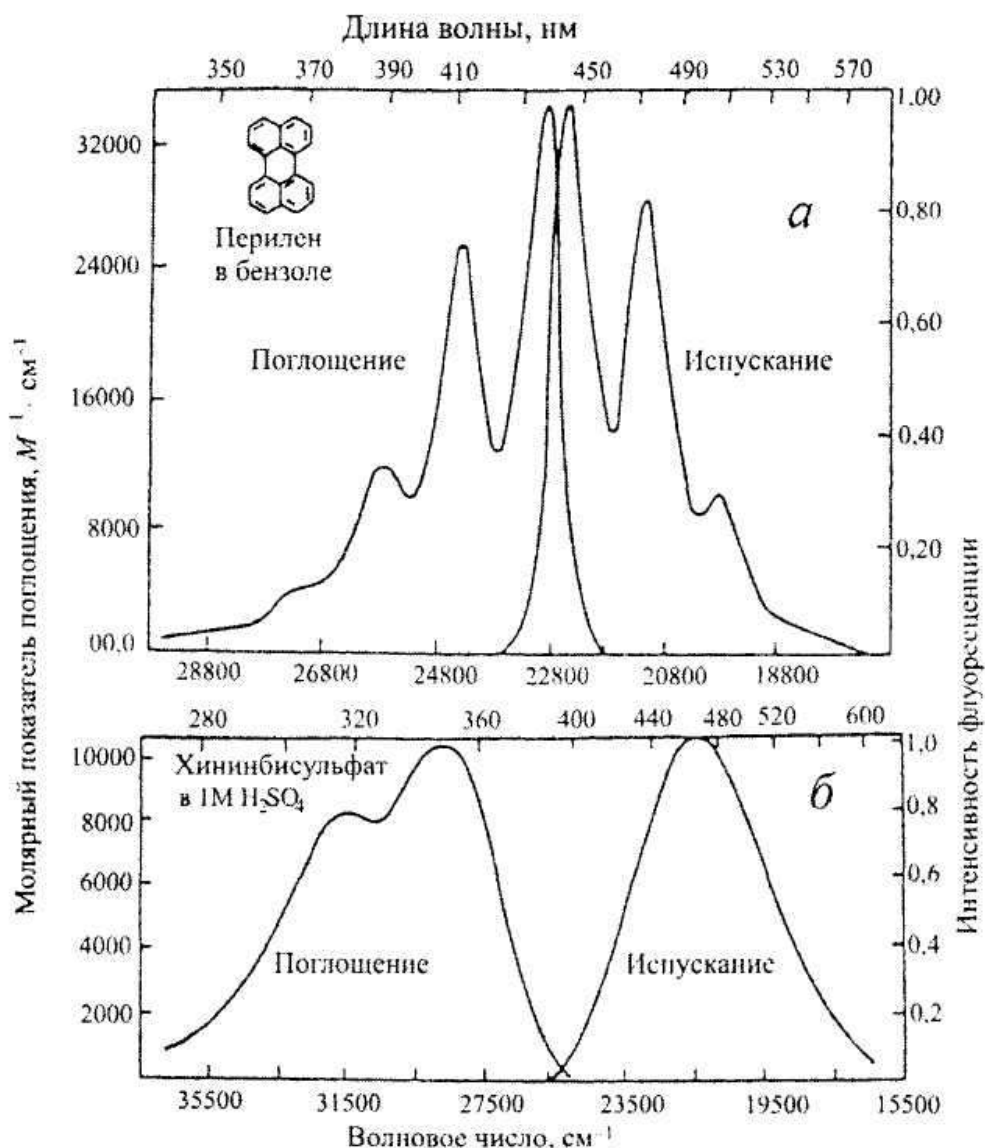


Рисунок 19. Спектры поглощения и флуоресценции перилена (а) и хинина (б).

Эта особенность отражает так называемое *правило зеркальной симметрии Лёвшина* (Вадим Леонидович Лёвшин, 1896-1969).

Положение оси симметрии соответствует энергии чисто электронного перехода. Например, $S_0(v=0) \rightarrow S_1(v=0)$. Расстояние от оси симметрии до максимумов полос поглощения и люминесценции дает наиболее вероятную величину избытка колебательной энергии, сообщаемой молекуле при возбуждении. Зеркальная симметрия спектров может наблюдаться только тогда, когда распределение колебательной энергии в основном и возбужденном состояниях тождественно и электронные

переходы, сопровождающиеся одинаковым возрастанием колебательной энергии, имеют одинаковую относительную вероятность. При различных внешних воздействиях (например, нагревании, замене растворителя) зеркальная симметрия будет сохраняться лишь в тех случаях, когда влияние этих воздействий на основное состояние молекулы одинаково. Однако, на практике это условие соблюдается очень редко. Это относится как к спектрам флуоресценции, так и к спектрам фосфоресценции.

Особенность спектров фосфоресценции состоит в том, что они смещены в более длинноволновую область по сравнению со спектром флуоресценции., поскольку фосфоресценции соответствует переход с более низко расположенного уровня T_1 (см. рис. 17). Например, если λ_{max} в спектре флуоресценции бензола, нафталина и антрацена составляет 262 нм, 320 нм и 379 нм соответственно, то в спектре флуоресценции – 339 нм, 470 нм и 670 нм.

Спектры различных молекул, имеющие вид широких бесструктурных полос, могут отличаться друг от друга лишь положением максимума, а по форме быть сходными. Невысокая характеристичность спектров люминесценции сложных молекул заметно снижает избирательность (селективность) люминесцентных методов анализа.

Электронная структура молекул и спектры люминесценции. Для соединений, содержащих только s- и p-элементы, для описания основных электронных переходов в молекуле можно использовать достаточно эффективную классификацию Куша по молекулярным орбиталям (МО). В рамках такой упрощенной классификации различают три основных типа МО, соответствующих трем состояниям электронов в молекулах: σ , π и n .

σ - электроны участвуют в образовании ординарной связи при максимальном перекрывании атомных орбиталей на оси, соединяющей ядра связанных атомов. Образование такой связи может происходить в результате взаимодействия s, p, sp, sp^2 и sp^3 электронов.

π - электроны участвуют в образовании двойной связи. Одна пара электронов образует σ - связь. Другая пара - π - связь при боковом перекрывании атомных орбиталей с максимумом перекрывания в плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей ядра связанных атомов.

n - электроны представляют собой неподеленную пару электронов атомов O, N, S и т.п., локализованных на этом атоме и не участвующую в образовании химической связи.

Схема расположения σ -, π - и n - МО приведена на рис. 20, где также показаны типы основных электронных переходов между различными орбиталями при поглощении молекулой квантов электромагнитного излучения различной энергии.

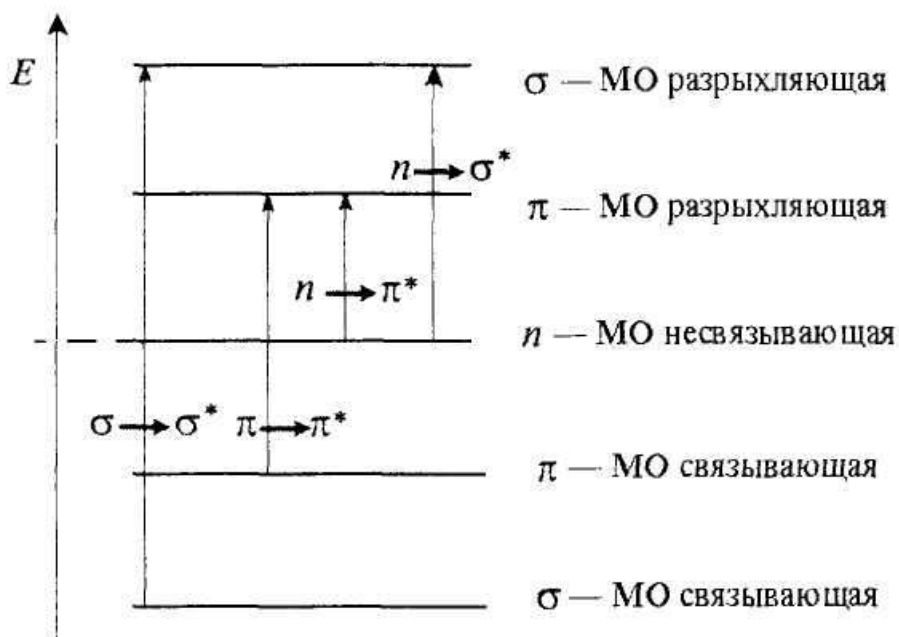


Рисунок 20. Типы основных электронных переходов (по классификации Куша).

Как видно на рис. 20, переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$ требует наибольшей энергии. Он наблюдается при возбуждении УФ – излучением с длиной волны < 180 нм. Например, для карбонильной группы в молекуле формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, соответствующий переход наблюдается при $\lambda_{\text{max}} = 167$ нм. Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ происходит при поглощении кванта света существенно меньшей энергии: ближняя УФ или видимая область спектра. Если переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ не запрещены по симметрии, они имеют значительную интенсивность. Соответствующие величины $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}} \sim 10^3\text{-}10^5 \text{ М}^{-1}\text{лсм}^{-1}$. Часто именно эти переходы обуславливают флуоресценцию молекул. Поэтому, *наличие системы двойных связей в молекуле является существенной предпосылкой появления люминесценции*. Молекулы, имеющие только σ – связи, лишь в редких случаях дают спектры флуоресценции.

Полосы поглощения, соответствующие переходу $n \rightarrow \sigma^*$ расположены обычно в УФ-области. Полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ - в ближней УФ и видимой части спектра.

Таблица 5. Некоторые типичные характеристики n, π^* и π, π^* синглетных состояний.

Характеристика	n, π^* состояние	π, π^* состояние
$\epsilon(\lambda_{\text{max}}), \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$10 - 10^3$	$10^3 - 10^5$
Время жизни, с	$10^{-7} - 10^{-5}$	$10^{-9} - 10^{-7}$
Разница в энергиях $S_1 - T_1$ состояний	мала	очень большая
Скорость процесса интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T_1$	больше, чем для флуоресценции	такого порядка, как для флуоресценции

В незамещенных ароматических углеводородах, которые обычно дают спектр флуоресценции, энергия синглет – синглетного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$) уменьшается с увеличением числа сопряженных связей. В результате – бензол флуоресцирует в УФ области, антрацен в синей области спектра, а пентацен – в красной области.

Введение в молекулу ароматического соединения даже одной функциональной группы, взаимодействующей с системой сопряженных связей, вызывает смещение спектров в длинноволновую область - *батохромный сдвиг*. При этом может изменяться соотношение интенсивностей флуоресценции и фосфоресценции. Этот эффект наблюдается как при введении электронодонорных групп ($-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$), так и электроноакцепторных заместителей ($-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-(\text{CO})\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$).

Таблица 6. Влияние заместителей на флуоресценцию ароматических соединений.

Заместитель	Изменение λ_{max} в спектре	Изменение интенсивности флуоресценции
Алкил-группы	Нет	Очень слабое увеличение или уменьшение (чаще)
HO^- , CH_3O^- ,	Увеличение	Увеличение
HCO_2^-	Увеличение	Большое уменьшение
NO_2^- , NO^-	Большое	Большое уменьшение
NH_2^- , NHR^- , NR_2^-	Увеличение	Увеличение
CN^-	Нет	Увеличение
SH^-	Увеличение	Уменьшение
$\left. \begin{array}{c} \text{F}^- \\ \text{Cl}^- \\ \text{Br}^- \\ \text{I}^- \end{array} \right\} \downarrow$	Увеличение	Уменьшение
SO_3H^-	Нет	Нет

Способность к люминесценции обнаруживают очень многие органические красители. *Наиболее значительным фактором, обуславливающим их флуоресценцию, является наличие жесткой плоской структуры и системы сопряженных связей.*

Влияние внешних факторов на люминесцентные характеристики молекул. Как уже отмечалось, способность фотолюминесценции многоатомных молекул и характер их спектров возбуждения и люминесценции во многом определяется их структурой. Однако, такие внешние факторы как растворитель, примеси, температура, могут существенно влиять на люминесцентные характеристики.

При всем многообразии влияния внешних факторов, можно выделить два основных проявления:

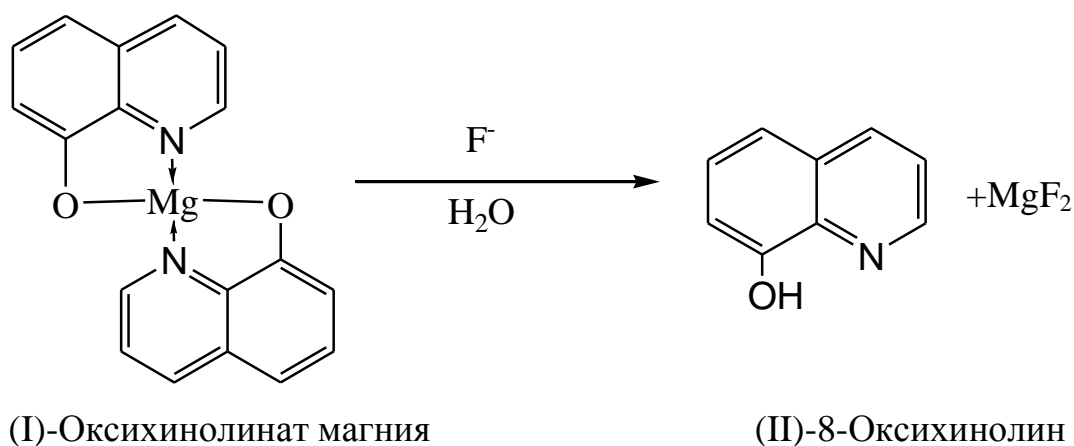
- изменение положений максимумов и формы полос поглощения излучения;
- изменение величин квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции.

Изменение квантовых выходов люминесценции связано с изменением соотношения скоростей различных процессов дезактивации возбужденных состояний центров люминесценции под действием растворителя, примесей, концентрации молекул определяемого вещества, а также изменений интенсивности тепловых движений при нагревании или охлаждении системы.

Изменение спектральных характеристик обусловлено, прежде всего изменением энергии основного и возбужденного состояния люминесцирующей молекулы под действием внешнего окружения, примесей, температуры. Например, примесное вещество может взаимодействовать с невозбужденными центрами люминесценции, образуя продукты взаимодействия, которые либо вообще не люминесцируют, либо люминесцируют в другой части

спектра и, вообще говоря, с другим квантовым выходом. Таким образом, фактически уменьшается число молекул, способных люминесцировать в данной области спектра. Описанное влияние примесей называют *статическим тушением люминесценции*.

Образование новых продуктов при статическом тушении может быть подтверждено соответствующими изменениями в спектре поглощения раствора. Введенная примесь может, например, разрушить центр люминесценции, изменить степень его ионизации, образовать с ним комплексное соединение, адсорбировать его из раствора. Так, при добавлении к люминесцирующему раствору оксихинолината магния, (I) фторид – ионов, F^- , образуется нелюминесцирующее соединение – оксихинолин, (II):



В электронно-возбужденном состоянии существенно изменяются физико-химические характеристики молекулы: структура, дипольный момент, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Может повышаться реакционная способность молекулы к определенным соединениям. Тогда, в электронно-возбужденном состоянии центр люминесценции может вступить во взаимодействие с примесью. Если примесные молекулы или ионы сами способны люминесцировать, может наблюдаться их спектр люминесценции в результате передачи энергии от возбужденной молекулы определяемого вещества. Это явление так называемой люминесценции акцептора,

сенсibilизированного донором или *сенсibilизированная люминесценция*. В результате протекания одного из этих процессов или их совокупности, скорость дезактивации анализируемого вещества определяется не только его собственной константой скорости излучения, k_1 , но и константами сопутствующих процессов взаимодействия, k_2 , k_3 (раздел 5.4.5, уравнение 96). В результате скорость дезактивации возбужденных центров увеличивается, а интенсивность люминесценции уменьшается, поскольку часть возбужденных центров вступает во взаимодействие с тушителем до испускания кванта излучения. Описанный механизм уменьшения интенсивности люминесценции вследствие взаимодействия возбужденных центров с молекулами или ионами примеси называется *динамическим тушением люминесценции*. В отличие от статического тушения, молекулы определяемого вещества, находящиеся в основном электронном состоянии не участвуют в этом процессе. Поэтому спектры поглощения при динамическом тушении остаются неизменными.

Поскольку при динамическом тушении должно произойти столкновение возбужденной молекулы с примесью до её излучательной дезактивации, эффективность динамического тушения уменьшается с увеличением вязкости раствора. Однако, передача энергии от возбужденного центра к примеси может также произойти в результате диполь - дипольного взаимодействия, что позволяет наблюдать динамическое тушение люминесценции в твердых телах.

Высокой эффективностью динамического тушения люминесценции обладают: O_2 , NO, I_2 , I $^-$, Br $^-$; ионы переходных металлов, например таких как Cu, Fe, Mn, Co, Ni, Ag, Hg, Ti, легко изменяющих степень окисления. К числу эффективных динамических тушителей люминесценции относят также органические нитро-, amino-, галоген- и серосодержащие соединения.

5.4.6. Количественный люминесцентный анализ

При непрерывном возбуждении образца (и отсутствии тушения люминесценции; см. раздел 5.4.5), интенсивность люминесценции пропорциональна числу испускаемых квантов:

$$I_L = \chi' N_L = \chi' \phi_{\text{кв}} N_A$$

Где χ' – коэффициент пропорциональности.

Число поглощенных квантов, N_A пропорционально интенсивности поглощенного света:

$$N_A = \chi''(I_0 - I),$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения; I – интенсивность света, прошедшего через раствор; χ'' – коэффициент пропорциональности. Величины I_0 и I связаны законом Бугера – Ламберта - Бера (см. уравнение 45), которое мы здесь запишем в виде:

$$I(\lambda) = I_0 \cdot 10^{[-\epsilon(\lambda)lC]},$$

где $\epsilon(\lambda)$ – молярный коэффициент поглощения исследуемого вещества ($\text{л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), l – толщина слоя раствора (см), C – концентрация вещества в растворе (моль л^{-1}). Учитывая эти соотношения, получаем:

$$I_L = \chi \phi_{\text{кв}} I_0 \{ 1 - 10^{[-\epsilon(\lambda)lC]} \}, \quad (97)$$

где χ – коэффициент пропорциональности, характеризующий приборный фактор. Из формулы (97) видно, что в области достаточно больших концентраций интенсивность люминесценции I_L практически не зависит от величины концентрации. Кроме того, вследствие концентрационного тушения люминесценции может наблюдаться даже уменьшение интенсивности люминесценции. Поэтому, *количественный люминесцентный анализ проводится для малых концентраций*. В этом случае, в хорошем приближении возможно представить величину $10^{[-\epsilon(\lambda)lC]}$

$\varepsilon(\lambda)IC]$ в виде ряда по степеням $[-\varepsilon(\lambda)IC]$, ограничиваясь только линейным членом. Тогда, уравнение (97) можно записать в виде:

$$I_L = \chi\phi_{\text{кв}} I_0 2.303\varepsilon(\lambda)IC = k C \quad (98)$$

Где коэффициент пропорциональности $k = 2.303\chi\phi_{\text{кв}} I_0 \varepsilon(\lambda)l$.

Количественный люминесцентный анализ основан на определении интенсивности анализируемого образца. Обычно величина $\varepsilon(\lambda)$ находится в пределах 10^3 - 10^4 . Тогда для $l = 1\text{см}$ условие, при котором возможно использовать линейное приближение для интенсивности (98), $\varepsilon(\lambda)IC < 10^{-2}$, будет выполняться при концентрациях определяемого компонента C в диапазоне 10^{-5} - 10^{-6} М. Из уравнения (98) видно, что минимальная определяемая концентрация $C_{\text{мин}}$ для люминесцентного анализа лимитируется лишь чувствительностью детектора, с помощью которого регистрируется интенсивность люминесценции, I_L . В условиях отсутствия фона, тушителей $C_{\text{мин}}$ может достигать значений 10^{-12} М. Из за наличия фонового излучения эта величина повышается до $10^{-8} - 10^{-7}$ М и остаётся, как правило, на два порядка ниже, чем в фотометрических методах.

Для определения концентрации анализируемого вещества непосредственно по интенсивности люминесценции применяют различные методы количественной обработки результатов измерения. К числу наиболее эффективных относится метод градуировочного графика, метод сравнения со стандартом, метод добавок и метод внутреннего стандарта.

5.4.7. Области применения люминесцентного анализа

Наибольшее распространение получил люминесцентный анализ, основанный на фотолюминесценции исследуемого вещества, возбуждаемого УФ излучением. Источниками УФ излучения служат

кварцевые газоразрядные ртутные или ксеноновые лампы и УФ лазеры. Регистрируют люминесценцию визуально, фотографически или фотоэлектрически с помощью спектрографов, фотометров и спектрофотометров. Люминесцентный анализ подразделяют на качественный и количественный. Качественный люминесцентный анализ проводят по спектрам люминесценции. Его используют, например, для обнаружения битумов в породах, следов люминесцирующих органических веществ и неорганических веществ в различных объектах. Разновидность качественного люминесцентного анализа - *сортной анализ*, который позволяет обнаруживать невидимые при обычном освещении различия в исследуемых объектах и используется для установления сортности и качества стекол, семян, сельскохозяйственной продукции, для определения минералов в породах, поверхностных и сквозных дефектов, выявления подделок, в криминалистике и т.д. Количественный люминесцентный анализ основан на зависимости интенсивности люминесценции от количества люминесцирующего вещества. Различают флуоресцентный, фосфоресцентный и хемилюминесцентный анализы. Флуоресцентный анализ основан на образовании люминесцирующих комплексных соединений элементов с органическими реагентами, например гидроксипроизводными флавоноидов (морин, кверцетин), производными тригидроксифлуорона и гидроксиантрахинона, 8-оксихинолином, родаминами и др. Этот метод мало селективен, большинство реагентов - групповые, лишь люмогаллион специфичен для определения Ga и люмомагнетон - Mg. Для увеличения селективности используют экстракционно-флуоресцентный анализ - предварительное разделение анализируемой смеси методом экстракции, а также охлаждение растворов до азотных и гелиевых температур. В последнем случае может возникнуть фосфоресценция. Фосфоресцентный анализ обладает большой селективностью, т.к. лишь немногие катионы образуют с

органическими реагентами фосфоресцирующие комплексы, сами же реагенты не фосфоресцируют. Для регистрации спектров и интенсивности фосфоресценции используют фосфороскоп; при этом флуоресценция не регистрируется. Хемилюминесцентный анализ основан на свечении, возникающем в результате окислительно-восстановительных реакций органических веществ, например люминола, люцигенина и др., с катионами переходных металлов, например Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II) и др.; концентрацию последних определяют по изменению интенсивности свечения. Предел обнаружения $5 \cdot 10^{-7}\%$. По собственной люминесценции определяют U, лантаноиды и некоторые переходные элементы с большой селективностью, т. к. их спектры в ряде случаев характеризуются структурой. Пределы обнаружения U в водах и геологических объектах при применении кристаллофосфоров $5 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-8}\%$; РЗЭ при использовании органических реагентов 10^{-3} - $10^{-4}\%$, в кристаллофосфорах 10^{-5} - $10^{-6}\%$; переходных элементов (в том числе и платиновых) в кристаллофосфорах 10^{-5} - $10^{-6}\%$. Ртутеподобные ионы: Tl(I), Pb(II), Bi(III), Te(IV), As(III), Sb(III) можно определять по люминесценции замороженных растворов их солей или в кристаллофосфорах с пределом обнаружения 10^{-4} - $10^{-7}\%$. Применение лазеров позволяет снизить пределы обнаружения некоторых элементов до $10^{-13}\%$.

Люминесцентный анализ органических соединений затруднен, так как их спектры люминесценции, как правило, неспецифичны. Однако предложены методы количественного определения порфиринов, витаминов, антибиотиков, хлорофилла и др. веществ, в спектрах которых имеются характеристичные полосы. При использовании лазеров пределы обнаружения достигают 10^{-7} - $10^{-11}\%$. Ароматические соединения в замороженных растворах алифатических углеводородов при температурах 77К дают характерные для каждого соединения квазилинейчатые спектры люминесценции (эффект Шпольского). Этот

метод используют для определения полициклических ароматических углеводородов в экстрактах растений, почв, продуктов питания, горных пород и т.д. с пределом обнаружения 10^{-7} - 10^{-8} %, а также для определения бензола, его гомологов и производных, ароматических аминокислот при температурах жидкого воздуха, азота, гелия в водно-солевой матрице с пределом обнаружения 10^{-4} - 10^{-6} %. Люминесцентный анализ используют в иммуноферментном анализе для определения антител, гормонов, лекарственных препаратов, вирусных и бактериальных антигенов по концентрации комплекса антиген - антитело. При этом в иммунном флуоресцентном анализе к антителу непосредственно присоединяют флуоресцирующие вещества, например РЗЭ, флуоресцирующие красители (чувствительность метода 10^{-14} моль/л), а в иммуноферментном анализе к антителу присоединяют фермент и в результате ферментативной реакции, сопровождаемой биолюминесценцией, определяют ферментативную активность (чувствительность метода 10^{-11} моль/л).

6. Рентгеновский спектральный анализ

Рентгеновский спектральный анализ (РСА) основан на изучении рентгеновских характеристических спектров веществ. Высокая производительность метода, универсальность, широкий аналитический диапазон концентраций, простота подготовки проб и другие факторы способствовали его широкому внедрению в аналитическую практику на производстве и в ходе исследовательских разработок.

РСА нашел широкое применение в металлургической промышленности при анализе руд, концентратов, легированных сталей и сплавов, промышленных отходов, а также при проведении анализов, связанных с охраной окружающей среды.

Методом РСА определяется большинство элементов периодической системы Д.И. Менделеева (практически от натрия до

урана), предел обнаружения составляет $10^{-1} - 10^{-4}$ масс.%. Анализируемые пробы могут представлять собой пленки, осадки после выпаривания, порошки, массивные образцы, слитки, жидкости. *В ходе РСА какие-либо изменения в пробах ничтожны, поэтому он является методом неразрушающего контроля. РСА особенно эффективен при анализе проб, содержащих химически сходные элементы.*

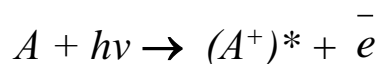
Достоинства метода делают его особенно ценным там, где необходим непрерывный контроль состава продуктов. РСА позволяет внести существенный вклад в комплексную автоматизацию технологических процессов. Например, на предприятиях черной и цветной металлургии активно внедряются автоматизированные системы аналитического контроля (АСАК) на базе рентгеновских спектрометров.

РСА основан на изучении положения и интенсивности линий электромагнитного спектра в диапазоне длин волн $\sim n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10,0$ нм.

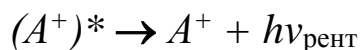
Как и в других методах прикладной спектроскопии по положению линий устанавливают качественный элементный состав анализируемых проб, а по относительной интенсивности линий - количественное содержание определяемых элементов.

Для осуществления РСА необходимо генерировать рентгеновское излучение в анализируемой пробе, разложить выходящее из образца излучение в спектр, зарегистрировать энергетическое положение и интенсивность отдельных линий спектра и с помощью расчетных или экспериментальных градуировочных характеристик определить состав пробы.

При облучении пробы достаточно жестким рентгеновским излучением (а также электронами, ионами, γ - излучением) возможна ионизация атома за счет удаления электронов с ближайших к ядру уровней. Если энергия квантов возбуждающего излучения больше соответствующего потенциала ионизации атома, то избыточная энергия высвобождается в виде кинетической энергии фотоэлектрона:



Образовавшийся возбужденный ион $(A^+)^*$ релаксирует, а избыточная энергия может выделяться в виде рентгеновского кванта $h\nu_{\text{рент}}$:



Интенсивность регенерированного излучения $h\nu_{\text{рент}}$ является аналитическим сигналом элемента.

Возможна также безызлучательная релаксация возбужденного иона. Вероятность релаксации по излучательному или безызлучательному механизмам характеризуется параметром, который назван выходом флюоресценции $\phi_{\text{кв}}$ (см. уравнение 84)

Выход флюоресценции возрастает с увеличением атомного номера элемента Z . Поэтому РСА предпочтительно использовать для элементов с большим Z .

В результате электронных переходов, заполняющих вакансии на К-уровне, образуется К-серия рентгеновского спектра, который называют характеристическим, так как каждому переходу соответствует вполне определенная, характерная только для этого перехода энергия. При заполнении вакансий на L-уровне образуется L-серия спектра и т. д.

В отличие от оптической спектроскопии, где спектр достаточно сложен, и теоретически рассчитать положение спектральных линий в большинстве случаев также весьма сложно, положение линий в характеристическом рентгеновском спектре может быть рассчитано по закону Мозли (Г. Мозли, 1887-1915):

$$1/\lambda = R(Z-\sigma)^2 (1/n_1^2 - 1/n_2^2),$$

где λ - длина волны рентгеновского излучения; Z -атомный номер; σ - константа экранирования; R - константа Ридберга (связанная с массой покоя и зарядом электрона); n_1 и n_2 - главные квантовые числа,

соответствующие начальному и конечному энергетическим состояниям. В упрощенном виде формулу Мозли можно представить в виде:

$$1/\lambda = k(Z-\sigma)^2.$$

Из закона Мозли следует, что в первом приближении длины волн рентгеновских линий обратно пропорциональны квадрату атомного номера элемента, Z .

Классификация различных вариантов РСА чаще всего дается *по способу возбуждения характеристического возбуждения*:

1) рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) - возбуждение рентгеновского характеристического излучения осуществляют рентгеновским излучением от спектрального источника - рентгеновской трубки, ускорители заряженных частиц (синхротронное излучение) и т.д.;

2) рентгенорадиометрический анализ (РРА) - возбуждение осуществляют с помощью излучения радиоактивных изотопов;

3) рентгеноспектральный анализ по первичным спектрам - возбуждение характеристического излучения в пробе осуществляют с помощью пучков заряженных частиц соответствующей энергии (электроны, позитроны, ионы).

Последний способ возбуждения в настоящее время находит широкое применение в методах локального анализа и анализа поверхности. Один из наиболее распространенных в настоящее время способов количественного локального анализа - рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), в котором возбуждение аналитического сигнала осуществляют электронным зондом -сфокусированным до диаметра в доли мкм.

С точки зрения генерации характеристического рентгеновского излучения все эти методы идентичны. Однако они резко различаются по пределам обнаружения элементов, которые определяются соотношением полезного сигнала и фона, и по локальности, которая

определяется зоной генерации рентгеновского излучения в пробе. Фон в разных вариантах РСА обусловлен различными процессами взаимодействия электромагнитного излучения или потоков заряженных частиц с пробой.

В двух наиболее распространенных вариантах рентгеноспектрального анализа - РФА и РСМА - фон различается по величине на два порядка (во втором случае он выше).

Так как величина фона в РСМА существенно выше, чем в РФА, это сказывается на пределах обнаружения, которые в РФА, в среднем, на два порядка ниже. Однако из-за высокой интенсивности характеристического излучения в РСМА удастся определять более легкие элементы (вплоть до Li, $Z = 3$), тогда как в РФА, как правило, определяют элементы с $Z > 9$ (F).

В последние годы интенсивно развивается метод РСА с ионным возбуждением, где величина фона очень низка, и пределы обнаружения достигают $10^{-5} \%$.

Зона генерации рентгеновского излучения в РФА и РРА достигает по поверхности анализируемой пробы 1 - 10 см, тогда как в РСМА 1-10 мкм. Поэтому первые два метода, в основном, используют для определения валового содержания элементов в пробе, тогда как РСМА используют для локального анализа.

6.1. Разложение рентгеновского излучения в спектр и его регистрация

Используют два принципа разложения (или дисперсии) генерированного рентгеновского излучений в спектр - волновую и энергетическую дисперсию.

Для осуществления волновой дисперсии используют рентгеновские спектрометры, в состав которых входят кристаллы-анализаторы с подходящими межплоскостными расстояниями, упруго

рассеивающие рентгеновское излучение под определенным углом, если выполняется закон Вульфа-Брэгга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

где n - целое число (1, 2, 3, ...), называемое *порядком отражения*, θ - угол Брэгга между падающим излучением и атомными плоскостями отражающего кристалла, d - межплоскостное расстояние в отражающем кристалле.

Используя набор кристаллов-анализаторов с разными d , можно определять длины волн генерированного рентгеновского излучения в широком спектральном диапазоне.

Примеры некоторых кристаллов-анализаторов, полученных из природных материалов или синтезированных искусственно, и область их применения приведены в таблице 7.

Таблица 7. Кристаллы-анализаторы для РСА.

Кристалл-анализатор	Химическая формула	d, нм	Z определяемых элементов
Фторид лития	LiF	0,4029	19-59
Кварц	SiO ₂	0,6886	15-46
РЕТ (пентаэритрит)	C(CH ₂ OH) ₄	0,8742	13-41
ТАР (гидрофталат таллия)	COOH-C ₆ H ₄ COOTl	2,590	9-23
КАР (гидрофталат калия)	COOH-C ₆ H ₄ COOK	2,663	8-23

Используя набор, например, трех таких кристаллов - как LiF, РЕТ и ТАР, можно перекрыть практически весь диапазон определяемых элементов.

Для массового многоэлементного анализа используют многоканальные приборы, так называемые квантометры, с жестко

фиксированными значениями углов θ в каждом канале. При этом возможен количественный экспрессный анализ с использованием одновременно до нескольких десятков каналов. Такие приборы получили широкое распространение в металлургии, особенно в практике заводского контроля сырья и продукции.

В качестве детекторов в спектрометрах с волновой дисперсией используют, главным образом, пропорциональные и сцинтилляционные счетчики.

Разрешающая способность рентгеновских спектрометров с волновой дисперсией составляет в среднем 20 - 30 эВ. При регистрации рентгеновского излучения в спектрометрах с волновой дисперсией следует учитывать возможность наложения на выбранные аналитические линии линий других элементов. Его можно устранить, используя энергетическую дисперсию рентгеновских квантов.

Для осуществления *энергетической дисперсии* используют либо специальные электронные дискриминаторы в сочетании с детекторами волновой дисперсии, либо полупроводниковые детекторы (ППД). ППД служит одновременно анализатором и детектором рентгеновских квантов. Но их разрешающая способность, достигающая 150 эВ, все же существенно ниже, чем у спектрометров с волновой дисперсией. Однако благодаря гораздо большей светосиле этих детекторов их можно использовать для регистрации гораздо более слабых сигналов, что привело к их широкому распространению как в РФА, так и в РСМА. Особенно распространены кремниевые детекторы, легированные литием, с ультратонкими входными бериллиевыми окнами, позволяющие определять все элементы с $Z > 11$ (Na). Для получения более высокого разрешения ППД в большинстве случаев охлаждают жидким азотом. На выходе ППД устанавливают многоканальный анализатор в сочетании с компьютером.

Для проведения РСА может быть использован либо спектрометр с энергетической дисперсией (что существенно быстрее, так как не требует смены кристаллов-анализаторов и идентификации линий разных порядков отражения), либо спектрометр с волновой дисперсией (если требуется более высокое разрешение, чем в ППД).

6.2. Применение РСА

Для проведения РСА необходимо, в первую очередь, правильно подготовить анализируемые пробы и образцы сравнения. Для проведения анализа методом РФА подготовка жидких проб заключается лишь в получении форм определяемых элементов, устойчивых практически в нейтральных средах. Это часто достигают, используя различные комплексообразующие реагенты.

Подготовка твердых проб (порошки, стружка, монокристаллические пластины и т. п.) может быть проведена разными способами. Во всех случаях необходимо обеспечить представительность пробы, отобранной для анализа: ее однородность по составу; плотность, близкую к теоретической; плоскую поверхность твердого излучателя и требуемые геометрические размеры.

Для практической реализации требований к однородности, гомогенности, плотности, качеству поверхности пробы перед РФА часто гомогенизируют. Для этого применяют:

- 1) растворение твердых проб с получением устойчивых растворов в средах, близких к нейтральным;
- 2) прессование предварительно измельченных проб или исходных порошков;
- 3) сплавление твердых проб с различными реагентами типа боратов, персульфатов с получением однородных стекол.

Еще одним вариантом гомогенизации является растворение металлических проб в никелевом расплаве, но его применение в РФА ограничено.

Наиболее простым вариантом подготовки проб является прессование порошков, наиболее перспективным - получение стекол.

Большое значение для проведения количественного РФА имеет также правильный подбор условий проведения анализа. Точность методики зависит от выбора анода рентгеновской трубки (хром, медь, молибден, вольфрам, палладий, родий) и выбора аналитических линий. Метрологические характеристики зависят также от выбора кристалла-анализатора, напряжения на рентгеновской трубке; способа регистрации фона; способа построения градуировочной характеристики и обработки результатов измерений. Все указанные условия оговаривают в конкретных методиках анализа.

Сумма случайных и систематических погрешностей при анализе различных проб, как правило, не превышает 1% (отн). Учитывая высокую производительность и высокую точность РФА, этот метод активно внедряют в автоматизированные системы аналитического контроля (АСАК) металлургического производства. Так как пределы обнаружения элементов этим методом довольно высоки ($\sim 10^{-2} - 10^{-4} \%$), его применяют для определения состава шихтовых материалов, легирующих добавок в чугунах и сталях, вторичного сырья, различных сплавов, некоторых экологических объектов и технологических растворов.

В последние годы РФА пытаются использовать для аналитического контроля непосредственно в ходе технологических процессов. Предпринимаются попытки проведения непрерывного анализа металла непосредственно в печи. Наибольшие успехи здесь достигнуты для процесса электроннолучевой плавки тугоплавких

металлов, где электронная пушка, применяемая для плавления, одновременно служит и для генерации рентгеновского излучения.

7. Рефрактометрический анализ

Рефрактометрический анализ или *рефрактометрия* (от латинского слова *refractus* – преломленный и греческого *metreo* – измеряю) – определение показателя преломления (коэффициента рефракции) и некоторых его функций. В отличие от спектральных методов, рассмотренных в предыдущих параграфах, рефрактометрия основана на упругом взаимодействии электромагнитного излучения с анализируемым веществом.

При прохождении излучения через прозрачную среду электрическая компонента электромагнитной волны взаимодействует с электронной системой частиц в среде. Вследствие этого, скорость распространения света в среде v уменьшается по сравнению со скоростью в вакууме c . Скорость распространения света в среде и показатель преломления зависят от длины волны:

$$n(\lambda) = \frac{c}{v(\lambda)} \quad (99)$$

Показатель преломления n для большинства жидкостей находится в пределах $1,3 \div 1,8$, а для твердых тел $n \sim 1,3 \div 2,5$.

Зависимость показателя преломления от длины волны называют *дисперсией*. Если измерение показателя преломления проводится на длине волны, существенно смещенной от области поглощения излучения, то наблюдаемая дисперсия называется *нормальной*. При совпадении длины волны излучения с областью поглощения наблюдается *аномальная дисперсия*. В рефрактометрии используется область длин волн, соответствующая нормальной дисперсии.

Показатель преломления анализируемого вещества обычно определяют, измеряя угол преломления (рефракции) коллимированного пучка света при его прохождении из одной среды в другую. Закон преломления Снеллиуса (В. Снеллиус, 1580÷1626) можно записать в инвариантном виде:

$$\boxed{n_1 \sin \vartheta_1 = n_2 \sin \vartheta_2} \quad (100)$$

Здесь n_1, n_2 – показатели преломления сред, ϑ_1, ϑ_2 – углы падающего и преломленного лучей с перпендикуляром к плоскости раздела двух сред.

Если первая среда – вакуум, то показатель преломления там $n_1 = 1$ и показатель преломления n_2 второй среды относительно вакуума:

$$n_2 = \frac{c}{v_2} = \frac{\sin \vartheta_1}{\sin \vartheta_2} \quad (101)$$

Конечно, намного удобнее измерять показатель преломления относительно некоторой среды, чем относительно вакуума, например, относительно воздуха. Большинство значений показателей преломления для различных жидкостей и твердых тел, имеющихся в справочной литературе, проведено относительно воздуха при комнатной температуре и обычном давлении.

Изменение давления, приводящее к изменению плотности вещества, оказывает влияние на коэффициент преломления. Существование взаимосвязи между показателем преломления и плотностью вещества, по-видимому, впервые было отмечено еще Ньютоном в конце XVII века (Исаак Ньютон, 1643-1727).

Впоследствии, уже в 1880-1910 годах стало понятным, что зависимость показателя преломления от плотности вещества связана с влиянием электронов на прохождение электромагнитной волны в среде. Было установлено существования определенного соотношения между показателем преломления, плотностью среды и агрегатного состояния

вещества. Ввели обобщенный параметр, который (как и показатель преломления) характеризует способность вещества преломлять свет. Это так называемая *молекулярная рефракция* R :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (102)$$

где ρ - плотность вещества; M – молекулярная масса вещества. Размерность коэффициента молекулярной рефракции в системе СИ $\dim[R] = [(\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}) / (\text{кг} \cdot \text{м}^{-3})] = [\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}]$.

Величина молекулярной рефракции пропорциональна поляризуемости атомов, ионов или молекул, составляющих исследуемое вещество:

$$R = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \cdot \alpha \quad (103)$$

где α – поляризуемость, N_A – число Авогадро. Размерность поляризуемости в системе СИ $\dim[\alpha] = [\text{м}^3]$ совпадает с размерностью объема. Величина α характеризует способность частиц вещества приобретать дипольный момент $\vec{\mu}$ в электрическом поле с напряженностью \vec{E} :

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (104)$$

Величина молекулярной рефракции почти не зависит от температуры и ее часто можно представить как сумму «рефракций» атомов или групп атомов, составляющих молекулу сложного вещества, или их связей в молекуле. Например, рефракцию предельного углеводорода $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ можно вычислить через величины атомных рефракций атомов углерода $\mathbf{R(C)}$ и атомов водорода $\mathbf{R(H)}$:

$$R(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = n \cdot R(\text{C}) + (2n+2) \cdot R(\text{H}) \quad (105)$$

Это практически важное свойство молекулярной рефракции, называемое *аддитивностью*, позволяет успешно применять рефрактометрические методы для идентификации веществ и определения состава сложных смесей в аналитической химии. Вместе с молярной (или мольной) рефракцией R (формула 102) используют также понятие *удельной рефракции*:

$$r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (106)$$

Удельная и молярная рефракция являются очень полезными величинами в практике анализа, поскольку, как было установлено, эти величины имеют закономерные изменения для гомологических рядов различных соединений.

Показатель преломления n и плотность вещества ρ относятся к так называемым «неспецифическим» величинам, которые могут быть близкими у нескольких соединений. Но n и ρ можно довольно точно измерить, поэтому их используют для идентификации веществ и испытания на чистоту. Обычно показатель преломления n жидких и твердых тел определяют с точностью до 10^{-4} на рефрактометрах, в которых измеряют предельные углы полного внутреннего отражения. Максимальная точность абсолютных измерений составляет примерно $10^{-6} \div 10^{-7}$.

Измерение показателя преломления осуществляется в приборах, реализующих метод рефрактометрии и называемых *рефрактометрами*. Существует несколько видов рефрактометров для измерения показателей преломления жидких, твердых и газообразных образцов. В этих приборах используют как методы прямого измерения углов преломления света при прохождении им границы раздела двух сред, так и методы, основанные на полном внутреннем отражении света или интерференции света.

Для жидкостей и твердых тел показатель преломления определяют, как правило, относительно воздуха, для газов – относительно вакуума. Значения показателя преломления зависят от длины волны света и температуры, которые в литературе указывают в подстрочном и надстрочном индексах, соответственно. Например, часто используемое обозначение n_D^{20} показывает, что показатель преломления измерен при 20°C и длине волны **D** – линии спектра атома **Na** ($\lambda=589$ нм).

Если известны показатели преломления двух веществ n_A и n_B , составляющих смесь $m_C=m_A+m_B$, то можно провести количественное определение состава двухкомпонентной смеси. Для этого мы должны дополнительно измерить показатель преломления смеси n_C и вычислить коэффициент удельной рефракции смеси r_C . Тогда, используя свойство аддитивности для молекулярной рефракции $R = M \cdot r$, будем иметь систему уравнений:

$$\begin{cases} m_C \cdot r_C = m_A \cdot r_A + m_B \cdot r_B \\ m_C = m_A + m_B \end{cases} \quad (107)$$

Решая эту систему уравнений относительно, например, m_A , получим:

$$m_A = m_C \cdot \left(\frac{r_C - r_B}{r_A - r_B} \right) \quad (108)$$

Для систем, состоящих из большего числа компонентов, необходимо одновременно определять дополнительные величины. Так делают, например, при анализе трехкомпонентных растворов, основанном на одновременном измерении их показателя преломления и плотности или вязкости. Эти способы применяют при контроле нефтепродуктов, фармацевтических препаратов и др.

Идентификация органических соединений, минералов, лекарственных веществ осуществляется по таблицам показателей преломления, которые можно найти в обширной справочной литературе.

Для рефрактометрического анализа растворов в широких диапазонах концентраций пользуются справочными таблицами или эмпирическими формулами, важнейшие из которых (например, для растворов сахарозы, этанола и т.д.) утверждаются международными соглашениями и лежат в основе построения узко специализированных рефрактометров для анализа промышленной и сельскохозяйственной продукции.

Метод рефрактометрии используется также для контроля содержания метана CH_4 в воздухе рудников, а также для обнаружения скопления газа в сетях бытового газоснабжения.

Для контроля и управления технологическим процессом, например таким, как ректификация, используют автоматические рефрактометры для непрерывной регистрации показателя преломления в потоках жидкостей. Аналогичные приборы могут служить универсальными детекторами жидкостных хроматографов.

Вопросы

Общая характеристика спектроскопических методов и их классификация

1. Перечислите основные процессы, лежащие в основе используемых в химическом анализе спектральных методов.
2. Укажите различие в упругом и неупругом взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.
3. Задачи атомного и молекулярного спектрального анализа.
4. Перечислите разновидности молекулярного абсорбционного спектрального анализа.
5. Классификация спектральных методов анализа в соответствии с областью используемого электромагнитного излучения.

Излучение и его взаимодействие с веществом

1. Дайте определение электромагнитной волны.

2. Перечислите наиболее важные параметры электромагнитного излучения.
3. Сформулируйте соотношение между энергией световой волны и ее частотой, длиной волны, волновым числом.
4. Мощность и интенсивность излучения. Единицы измерения.
5. Приведите соотношение Бора для спектральных термов.
6. Какие виды движений и соответствующие им спектры возникают при образовании из двух атомов А и В молекулы АВ?
7. Как соотносятся величины энергий электронных, колебательных и вращательных переходов?

Основные компоненты приборов для спектрального анализа

1. Какие основные компоненты содержат спектральные аналитические приборы?
2. Перечислите материалы, используемые для изготовления оптических элементов спектральных приборов в УФ, видимой и ИК-областях спектра.
3. Назовите основные источники излучения для УФ, видимой и ИК-областей спектра.
4. Разрешающая способность спектральных приборов.
5. Что такое аппаратная функция монохроматора?
6. Что является характеристикой качества детектируемого сигнала при измерении спектра?

Атомные спектральные методы

1. Как связана интенсивность спектральной линии и заселенность энергетического уровня?
2. Какие причины вызывают уширение спектральной линии?
3. Какие процессы лежат в основе возникновения аналитического сигнала в методе атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС)?

4. Почему метод АЭС требует точного контроля температуры пламени?
5. Метод внутреннего стандарта в АЭС. Метрологические характеристики метода АЭС.
6. Какие преимущества создаются при использовании в методе АЭС индуктивно связанной плазмы?
7. Какие процессы лежат в основе возникновения аналитического сигнала в методе атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)?
8. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера.
9. Какие причины вызывают кажущиеся отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера?
10. Способы атомизации, селекции и детектирования в методе ААС.
11. Метрологические характеристики метода ААС.

Молекулярные спектральные методы

1. Какие процессы лежат в основе возникновения аналитического сигнала в методе молекулярно-абсорбционного анализа в ультрафиолетовой и видимой областях спектра?
2. При каких условиях возможен анализ смеси веществ методом молекулярно-абсорбционного анализа в ультрафиолетовой и видимой областях спектра?
3. Концепция хромофорных групп. Метрологические характеристики метода молекулярно-абсорбционного анализа в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.
4. Спектрофотометрия и фотометрическое титрование. Что лежит в основе повышения точности титрования в методе спектрофотометрии по сравнению с химическими методами количественного анализа?
5. Какие процессы лежат в основе возникновения аналитического сигнала в методе молекулярно-абсорбционного анализа в инфракрасной области спектра?

6. Как связано число атомов в молекуле и число независимых внутримолекулярных колебаний?
7. Какие колебания проявляются в инфракрасном спектре поглощения молекулы?
8. Что определяет потенциальную функцию молекулы?
9. Как потенциальная функция связана со спектром молекулы?
10. Характеристические частоты колебаний. Какие особенности внутримолекулярных движений не учитывает приближение характеристических частот?

Люминесцентный анализ

1. Дайте определение люминесценции.
2. Приведите классификацию люминесцентных методов по способу (источнику) возбуждения.
3. Объясните с использованием диаграммы Яблонского возникновение флуоресценции и фосфоресценции.
4. Дайте определение следующих терминов: флуоресценция, фосфоресценция, внутренняя конверсия, интеркомбинационная конверсия, колебательная релаксация, синглетное и триплетное состояния.
5. Сформулируйте принцип Франка-Кондона.
6. Сформулируйте правило Стокса-Ломмеля и объясните причины появления антистоксовой области в спектрах.
7. Как зависит от длины волны возбуждающего света: а) квантовый выход люминесценции, б) энергетический выход люминесценции? Ответ иллюстрируйте графически.
8. Что такое тушение люминесценции? Назовите виды тушения.
9. Сформулируйте правило зеркальной симметрии (правило Левшина).
10. Приведите уравнение связи в люминесцентном анализе.
11. Приведите примеры использования люминесцентного анализа.

Рентгеновский спектральный анализ

1. Сущность РСА.
2. Способы возбуждения рентгеновских характеристических спектров элементов.
3. Закон Мозли.
4. Предел обнаружения элементов методом РСА.
5. Способы разложения рентгеновского излучения в спектр.
6. Подготовка проб к РСА.
7. Принципиальная схема рентгеновского спектрометра.
8. Какие детекторы используют в рентгеновских спектрометрах?
9. Что такое локальный микроанализ?
10. Укажите диапазон длин волн электромагнитного излучения, относящийся к рентгеновскому диапазону.

Рефрактометрический анализ

1. Показатель преломления. Какой метод физико-химического анализа основан на его измерении?
2. Нормальная и аномальная дисперсия света. В какой области проводятся измерения в методе рефрактометрии?
3. Молярная и удельная рефракция. Какая связь существует между этими величинами и, в свою очередь, как связаны эти величины с коэффициентом преломления и плотностью вещества?
4. Возможно ли провести анализ смеси веществ методом рефрактометрии?
5. Метрологические характеристики метода рефрактометрии.

Список рекомендованной литературы

1. Основы аналитической химии. Том 2: Методы химического анализа, под ред. акад. Ю.А.Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – 503 с.

2. Васильев В.П. Аналитическая химия. Том 2: Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – 383 с.
3. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Том 1. – М.: Химия, 1990. – 480 с.
4. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа, под ред. проф. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
5. Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2006. – 543 с.
6. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Том 2. Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: Мир, 2004. – 728 с.
7. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. – М.: Мир, 2003. – 683 с.
8. Летохов В.С., Рябов Е.А., Макаров А.А., Кузьмин М.В., Стучебрюхов А.А., Баграташвили В.Н., Ионов С.И., Макаров Г.Н., Пурецкий А.А., Тяхт В.В. Лазерная спектроскопия колебательно возбуждённых молекул. М.: Наука, 1990. – 278 с.
9. Антонов В.С., Беков Г.И., Большов М.А., Жаров В.П., Летохов В.С., Курицын Ю.А., Персонов Р.И., Шибанов А.Н. Лазерная аналитическая спектроскопия. М.: Наука, 1986. – 317 с.
10. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Том 2. Под ред. А.А. Ищенко. – М.: ACADEMIA, 2010. – 413 с.

Список использованной литературы

1. Физическая энциклопедия (в 5-ти томах). Под ред. А.М. Прохорова – М.: Советская энциклопедия, 1988.
2. Химическая энциклопедия (в 5-ти томах). Под ред. И.Л. Кнунянца – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998.
3. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль в металлургическом производстве. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 352 с.

4. Гришаева Т.И. Методы люминесцентного анализа: Учебное пособие для вузов. – СПб.: АНО НПО Профессионал, 2003. – 226 с.
5. Физические величины. Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
6. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. – М.: Мир, 1972. – 510 с.
7. Головина А.П., Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ, М.: Химия, 1978. – 226 с.
8. Большаков А.А., Ганеев А.А., Немец В.М., Успехи химии т. 75, № 4, с. 332-338, 2006.
9. Летохов В.С., Рябов Е.А., Макаров А.А., Кузьмин М.В., Стучебрюхов А.А., Баграташвили В.Н., Ионов С.И., Макаров Г.Н., Пурецкий А.А., Тяхт В.В. Лазерная спектроскопия колебательно возбуждённых молекул. М.: Наука, 1990. – 278 с.
10. Антонов В.С., Беков Г.И., Большов М.А., Жаров В.П., Летохов В.С., Курицын Ю.А., Персонов Р.И., Шибанов А.Н. Лазерная аналитическая спектроскопия. М.: Наука, 1986. – 317 с.
11. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Том 2. Под ред. А.А. Ищенко. – М.: ACADEMIA, 2010. – 413 с.

Приложение

Контроль объекта аналитический. Термины и определения

[ГОСТ Р 52361-2005](#)

Алфавитный список терминов

Аккредитованная аналитическая лаборатория

Аликвота

Аналит

Аналитическая идентификация

Аналитическая лаборатория

Аналитическая навеска

Аналитические работы

Аналитический контроль (объекта)

Аналитический сигнал

Аналитическое оборудование

Верхняя [нижняя] граница диапазона определяемого содержания (аналита)

Внутренний контроль качества результатов анализа вещества [материала]
 Градуировка в химическом анализе вещества [материала]
 Градуировочная характеристика
 Градуировочный образец
 Диапазон определяемого содержания (аналита)
 Единичное определение
 Качественный анализ вещества [материала]
 Количественный анализ вещества [материала]
 Матрица химического состава вещества [материала]
 Метод анализа вещества [материала]
 Методика анализа вещества [материала]
 Методика аналитического контроля
 Неопределенность отбора пробы вещества [материала]
 Норма содержания компонента
 Образец сравнения
 Отбор пробы вещества [материала]
 Оценка пригодности методики анализа вещества [материала]
 Параллельные определения
 Погрешность отбора пробы вещества [материала]
 Подготовка пробы вещества [материала]
 Предел обнаружения (аналита)
 Предел определения (аналита)
 Предельная погрешность результатов анализа вещества [материала]
 Представительная проба вещества [материала]
 Принцип анализа вещества [материала]
 Проба вещества [материала]
 Промах
 Протокол анализа вещества [материала]
 Результат анализа пробы вещества [материала]
 Результат аналитического контроля
 Результат холостого опыта
 Сертификат химического состава [структуры, свойств] вещества [материала]
 Требования к химическому составу [структуре, свойствам] вещества [материала]
 Химический анализ вещества [материала]
 Химический состав вещества [материала]
 Холостая проба вещества [материала]
 Холостой опыт
 Чувствительность в анализе вещества и материала

Термины и определения

Термин Английский эквивалент	Определение термина
Общие понятия	
Аналитический контроль	Определение химического состава и, в отдельных случаях, структуры и свойств вещества и материала объекта

(объекта) analytical control of the object	аналитического контроля с последующим оцениванием соответствия объекта, установленным требованиям при их наличии
Аналитические работы analytical works	Деятельность, связанная с определением химического состава и, в отдельных случаях, структуры и свойств вещества и материала объекта аналитического контроля. <i>Примечание. Аналитические работы в общем случае включают: отбор и подготовку пробы, аналитическую идентификацию, химический анализ и, в отдельных случаях, определение структуры и свойств вещества и материалов объекта аналитического контроля</i>
Аналитическая лаборатория	Организация или структурное подразделение организации, выполняющие аналитические работы в области исследования веществ и материалов
Методика аналитического контроля analytical laboratory	Документированная совокупность операций и правил проведения аналитического контроля конкретных объектов <i>Примечание. Методика аналитического контроля объекта может быть представлена в виде совокупности нескольких документов: методики отбора проб, методики подготовки проб, методики химического анализа, методики испытаний, методики выполнения измерений, правил приемки и т.п.</i>
Требования к химическому составу [структуре, свойствам] вещества [материала]	Перечень определяемых или контролируемых компонентов химического состава, характеристик структуры и/или свойств вещества [материала] объекта аналитического контроля, а также установленных для них норм, представленный в документе, регламентирующем требования к объекту <i>Примечание. Документами, регламентирующими требования к объекту аналитического контроля, считают: технические регламенты, стандарты, технические условия, технологическую документацию, контракты, фармакопейные статьи, санитарные нормы и правила, строительные нормы и правила и т.п.</i>
Норма содержания компонента	Установленный документом диапазон содержания компонента или максимальное и/или минимальное содержание компонента в объекте аналитического контроля, с которым сопоставляется результат анализа.
Отбор пробы вещества [материала]	Отделение части вещества [материала] объекта аналитического контроля с целью формирования пробы для последующего определения ее состава, структуры и/или свойств.
Проба вещества [материала] sampling	Часть вещества [материала] объекта аналитического контроля, отобранная для анализа и/или исследования его структуры, и/или определения свойств, отражающая его химический состав и/или структуру, и/или свойства <i>Примечания:</i> <i>1. В зависимости от способа получения различают следующие виды проб: разовая, точечная (единичная, частная), мгновенная, суточная и т.п.</i> <i>2. В зависимости от стадии первичной обработки различают следующие виды проб: исходная, промежуточная, объединенная,</i>

	<p><i>средняя, сокращенная, лабораторная, аналитическая и др.</i></p> <p><i>3. В зависимости от назначения различают следующие виды проб: контрольная, рабочая, резервная, арбитражная и др.</i></p> <p><i>sample</i></p>
<p>Представительная проба вещества [материала] representative sample</p>	<p>Проба вещества [материала], которая по химическому составу и/или свойствам, и/или структуре принимается идентичной объекту аналитического контроля, от которого она отобрана.</p>
<p>Погрешность отбора пробы вещества [материала] sampling error</p>	<p>Отклонение значения величины, характеризующей состав, структуру, свойства пробы вещества [материала], от значения этой же величины, характеризующей состав, структуру, свойства объекта аналитического контроля в целом.</p> <p><i>Примечание. Погрешность отбора проб вещества или материала включает: погрешность, обусловленную неоднородностью вещества или материала; погрешность результатов сопутствующих измерений; погрешность, обусловленную изменением состава и/или структуры, и/или свойств пробы в процессе процедуры отбора пробы и др.</i></p>
<p>Неопределенность отбора пробы вещества [материала] uncertainty of sampling</p>	<p>Составляющая суммарной неопределенности, обусловленная процедурой отбора пробы вещества [материала] объекта аналитического контроля.</p>
<p>Подготовка пробы вещества [материала] sample preparation</p>	<p>Совокупность процедур, проводимых с целью подготовки пробы вещества [материала] объекта аналитического контроля к определению ее состава и/или структуры, и/или свойств.</p> <p><i>Примечание. Процедура подготовки пробы вещества или материала обычно включает две стадии - предварительную и окончательную.</i></p>
<p>Аналитическая навеска sample weight</p>	<p>Часть пробы вещества или материала установленной массы, целиком используемая при выполнении единичного определения.</p> <p><i>Примечание. В отдельных случаях в качестве аналитической навески используют всю пробу вещества или материала</i></p>
<p>Аликвота aliquot quantity</p>	<p>Определенный объем жидкого, газообразного или сыпучего гомогенного вещества, представляющий собой часть целого.</p>
<p>Химический анализ веществ и материалов</p>	
<p>Химический анализ вещества [материала] assay</p>	<p>Определение компонентов химического состава вещества [материала] объекта аналитического контроля. <i>Примечания:</i></p> <p><i>1. По природе определяемых компонентов различают: элементный анализ, вещественный анализ, изотопный анализ, структурно-групповой, в т.ч. функциональный анализ, молекулярный анализ, фазовый анализ и др.</i></p> <p><i>2. По природе объекта анализа различают анализ</i></p>

	<i>неорганических и органических веществ [материалов].</i>
Химический состав вещества [материала] chemical composition	Совокупность компонентов, из которых состоит вещество [материал] объекта аналитического контроля. <i>Примечание. Под компонентом понимают химический элемент, химическое соединение, радикал, изотоп, функциональную группу, группу, класс веществ, обладающих разными свойствами и т.д.</i>
Аналит analyte	Компонент, искомый или определяемый в пробе вещества или материала объекта аналитического контроля.
Качественный анализ вещества [материала] qualitative analysis	Экспериментальное установление факта присутствия или отсутствия аналита в пробе вещества [материала] объекта аналитического контроля при заданном пороговом значении его содержания.
Количественный анализ вещества [материала] quantitative analysis	Определение отсутствует. <i>Примечание. Количественный анализ веществ или материалов рассматривают как специфический вид измерений</i>
Принцип анализа вещества [материала]	Физическое явление или эффект, положенный в основу метода анализа вещества [материала] объекта аналитического контроля.
Метод анализа вещества [материала] method of analysis [analytical technique]	Способ получения информации о химическом составе вещества [материала] объекта аналитического контроля на основе одного или нескольких принципов анализа вещества [материала]. <i>Примечание. Примеры методов анализа веществ и материалов: фотометрический, титриметрический, гравиметрический, масс-спектрометрический, потенциометрический, вольтамперометрический, кулонометрический, хроматографический, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, рентгено-флуоресцентный, рентгенофазовый, рентгеноструктурный, активационный, иммуноферментный, изотопного разбавления и др.</i>
Методика анализа вещества [материала] method of analysis [analytical procedure, analytical protocol]	Определение отсутствует. <i>Примечание. Различают методики количественного анализа и методики качественного анализа вещества [материалов] объектов аналитического контроля.</i>
Единичное определение single determination	Однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренной методикой анализа вещества или материала объекта аналитического контроля.
Параллельные определения multiple determinations	Серия единичных определений, выполненных в условиях повторяемости.
Аналитический сигнал	Сигнал, содержащий количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием аналита и

analytical response	регистрируемой в ходе анализа вещества или материала объекта аналитического контроля.
Аналитическое оборудование analytical equipment	Оборудование, используемое в ходе анализа вещества [материала] объекта аналитического контроля.
Градуировка в химическом анализе вещества [материала] calibration	Экспериментальное установление градуировочной характеристики в химическом анализе вещества [материала] объекта аналитического контроля.
Градуировочная характеристика calibration function	Функциональная зависимость аналитического сигнала от содержания аналита, выраженная в виде формулы, графика или таблицы. <i>Примечание. В зависимости от вида выражения градуировочной характеристики используют словосочетания: градуировочная функция; градуировочный график; градуировочная таблица.</i>
Градуировочный образец calibration sample	Образец сравнения или набор таких образцов, используемый для градуировки в химическом анализе вещества или материала объекта аналитического контроля. <i>Примечание. Разновидностями градуировочного образца являются градуировочный раствор и градуировочная смесь.</i>
Образец сравнения reference material	Материал или вещество объекта аналитического контроля, достаточно однородное в отношении одной или нескольких надежно установленных характеристик, чтобы быть использованными при калибровке прибора, оценке метода измерений или для приписывания значений этих характеристик материалам или веществам. <i>Примечания:</i> <i>1. Для образцов сравнения, представляющих семейство материалов с близкими характеристиками, не обязательно наличие иерархии в соответствии со значениями неопределенности, как это принято для мер физических величин.</i> <i>2. Понятие «образец сравнения» охватывает как аттестованные, так и не-аттестованные образцы веществ и материалов. К первым относятся стандартные образцы, ко вторым - химические продукты и материалы с установленной степенью чистоты, например реактивы.</i>
Холостой опыт blank experiment	Проведение процедуры анализа вещества или материала объекта аналитического контроля без аналитической пробы или с холостой пробой.
Холостая проба вещества [материала] blank sample	Проба вещества [материала] объекта аналитического контроля, аналогичная аналитической пробе, но не содержащая аналита.
Результат холостого опыта	Содержание аналита, полученное при проведении холостого опыта, используемое при вычислении результата анализа вещества или материала объекта аналитического контроля.

	<i>Примечание. Результат холостого опыта в качестве поправки может вычитаться из неисправленного результата анализа или использоваться в качестве поправочного множителя.</i>
Чувствительность в анализе вещества и материала sensitivity	Значение первой производной градуировочной характеристики при данном содержании аналита. <i>Примечание. Для линейной градуировочной характеристики чувствительность выражается значением тангенса угла наклона градуировочной прямой.</i>
Предел обнаружения (аналита) limit of detection	Наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа вещества или материала объекта аналитического контроля с заданной доверительной вероятностью. <i>Примечание. Пределом обнаружения обычно считают содержание аналита, равное сумме результата холостого опыта и его стандартного отклонения, умноженного на коэффициент, соответствующий заданной доверительной вероятности.</i>
Предел определения (аналита) limit of determination [limit of quantitation]	Наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с помощью данной методике анализа вещества или материала объекта аналитического контроля с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности.
Диапазон определяемого содержания (аналита) concentration range	Область значений содержания аналита в пробе вещества или материала объекта аналитического контроля, которые могут быть определены по данной методике анализа вещества или материала.
Верхняя [нижняя] граница диапазона определяемого содержания (аналита) upper [lower] limit of concentration range	Максимальное [минимальное] значение содержания аналита в пробе вещества или материала объекта аналитического контроля, которое может быть определено по данной методике анализа вещества или материала.
Аналитическая идентификация analytical identification	Отнесение объекта аналитического контроля или его компонентов к конкретному веществу, материалу, классу веществ или материалов.
Матрица химического состава вещества [материала] matrix	Компонент или совокупность компонентов, образующих данное вещество или материал объекта аналитического контроля и являющихся его основой.
Представление результатов анализа	

Результат анализа пробы вещества [материала] result of analysis	<p>Информация о химическом составе пробы вещества или материала объекта аналитического контроля, полученная в ходе анализа вещества или материала.</p> <p><i>Примечания:</i></p> <p>1. Если результат анализа вещества или материала является количественным, то он может быть представлен как результат единичного определения или среднее значение результатов параллельных определений [среднеарифметическое значение, медиана].</p> <p>2. Если результат анализа вещества или материала не является количественным, то он может быть выражен в виде заключения о наличии (отсутствии) аналита относительно некоего порогового значения или в виде словесного описания («следы», «положительная реакция», «отсутствие», «не обнаружено» и т.п.).</p>
Результат аналитического контроля	<p>Заключение о соответствии или несоответствии объекта аналитического контроля установленным требованиям к его химическому составу, структуре, свойствам, представленное в виде документа.</p> <p><i>Примечания:</i></p> <p>1. В качестве результата аналитического контроля объекта может также рассматриваться удостоверение (подтверждение) химического состава (структуры, свойств) объекта.</p> <p>2. Примерами документов, содержащих результат аналитического контроля объекта, являются сертификат соответствия, сертификат химического состава, паспорт качества, протокол анализа и т.п.</p>
Промах blunder	<p>Результат анализа пробы вещества или материала объекта аналитического контроля, резко отличающийся от других результатов анализа этой же пробы.</p> <p><i>Примечание.</i> Промахом считают теоретически невозможные или маловероятные результаты.</p>
Протокол анализа вещества [материала] protocol [report] of analysis	<p>Документ, содержащий результат (ы) анализа вещества или материала объекта аналитического контроля и информацию, необходимую для правильного и однозначного понимания этих результатов.</p> <p><i>Примечание.</i> Протокол анализа вещества или материала может быть выполнен на любом носителе (бумажном, электронном, магнитном и т.д.).</p>
Сертификат химического состава [структуры, свойств] вещества [материала] certificate	<p>Документ, удостоверяющий химический состав [структуру, свойства] вещества [материала] объекта аналитического контроля.</p>
Обеспечение качества анализа	

Внутренний контроль качества результатов анализа вещества [материала] internal quality control of analysis results	Совокупность действий, предпринимаемых аналитической лабораторией с целью подтверждения соответствия характеристик качества результатов анализа вещества [материала] объекта аналитического контроля установленным требованиям. <i>Примечание. К внутреннему контролю качества результатов анализа вещества или материала относят: анализ идентичных проб в регламентированных условиях; анализ образцов сравнения; использование альтернативных методик; проверку корреляции значений различных физических величин; использование приемов разбавления пробы и внесения добавок; контроль стабильности результатов с применением контрольных карт и т.п.</i>
Оценка пригодности методики анализа вещества [материала] validation	Подтверждение на основе представления объективных свидетельств того, что методика анализа вещества [материала] объекта аналитического контроля может быть применена для конкретного объекта или группы объектов. <i>Примечание. Оценка пригодности методики анализа вещества или материала включает: спецификацию требований; определение характеристик методики; проверку того, что требования могут быть удовлетворены при использовании данной методики и объявление о применимости.</i>
Предельная погрешность результатов анализа вещества [материала]	Наибольшее допускаемое значение погрешности или характеристики погрешности результатов анализа вещества [материала] объекта аналитического контроля, указанное в нормативном документе.
Аккредитованная аналитическая лаборатория accredited analytical laboratory	Аналитическая лаборатория, получившая в результате ее проверки органом по аккредитации аттестат аккредитации, подтверждающий ее компетентность в выполнении аналитических работ, вошедших в область ее аккредитации.

Издание учебное

Анатолий Александрович Ищенко

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Подписано в печать _____. Формат 60X84 1/16. Бумага писчая.
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. листов _____. Тираж _____ экз.
Заказ № _____

ФГБОУ ВПО “Московский государственный университет тонких
химических технологий имени М.В. Ломоносова”

Издательство МИТХТ

119671 Москва, проспект Вернадского, 86

